

Charakterisierung eines Flugzeitmassen- spektrometers und seine Anwendungen in der Festkörperoberflächenuntersuchung.

Vom Fachbereich Physik
der Universität Duisburg-Essen

genehmigte Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

von Paul Mazarov
geb. in Taschkent (Usbekistan)

1. Gutachter: Prof. Dr. A. Wucher
2. Gutachterin: Prof. Dr. M. Schleberger

Tag der mündlichen Prüfung 21.12.2006

Abstract

The object and the purpose of the present work was to develop, to assemble and to start running a new TOF (*time of flight*) mass spectrometer for imaging SNMS analytic which is optimized for the analysis of highly molecular secondary ions. The most important purpose was the characterization of the TOF mass spectrometer.

The obtained mass spectra of indium, tantalum and silver clusters reflect the excellent properties of the TOF mass spectrometer for the detection of large clusters with good detection efficiency up to masses of 16000 amu. The possibility of the deflection of selected saturated atom and cluster peaks serves for further improvement of the detection efficiency for large molecules. The accessible mass resolution was determined to be of the order of $m/\Delta m = 1000$ in the high mass region. Numerous measurements were carried out to characterize the useful yield of this spectrometer.

For a best possible adaptation of the TOF mass spectrometer for the detection of highly molecular particles, a device for post-acceleration of the detected particles by up to 10 keV were inserted directly before the MCP detector. The detection efficiency of positive secondary ions was determined for different post-acceleration voltages for the example of sputtered indium cluster ions. It was found that post-acceleration does not necessarily lead to an enhancement of the measured signal, depending on the mass or size of the detected cluster. While the enhancement initially rises with increasing cluster size, it appears to saturate at a certain critical cluster size and then falls off again. In the limit of very large clusters, no enhancement is found at the front electrode of the MCP detector. This finding is not understandable in terms of kinetic electron emission. It can only be interpreted by an additional, velocity independent contribution to the ion induced electron emission yield at the MCP front electrode, the magnitude of which strongly depends on the cluster size. We attribute this term to internal (vibrational) excitation of the detected cluster ions. Upon impact onto the MCP surface, part of the internal energy may be converted into electronic excitation and lead to electron emission from the impinging cluster before it disintegrates. In principle, such a vibration promoted electron emission mechanism becomes possible once the internal excitation energy exceeds the ionization potential of the cluster or the work function of the surface. Since both quantities are significantly larger than the cluster dissociation thresholds (≈ 1 eV), this requires a certain minimum cluster size of about 20-30 atoms in order to ensure that the cluster survives its flight time to the detector.

In addition, a new method was developed for the quantitative determination of the spectral ionization probability $\alpha^+(\nu)$ of sputtered particles as a function of the emission velocity. The strength of this method relies on the fact that the energy dependent transmission of the mass spectrometer is identical for both post-ionized neutral and charged sputtered particles. The results shown for the example of In-atoms sputtered from an indium surface generally confirm results which were obtained in other groups.

The next application of the TOF mass spectrometer is the analysis of complicated organic molecules in solid state surfaces. During measurements of the photo ionization behaviour of neutral tryptophan molecules, it was found out that a stable molecular ion signal is generated in the SNMS spectrum with $h\nu = 7.9$ eV can only be observed by the use of a continuous ion beam or very long (ms range) ion pulses. Pulsed bombardment with μs pulses only generates a tryptophan signal with the first pulse, linked with a distinct light flash ($h\nu = 7.9$ eV). These findings are attributed to charging of the bombarded surface. The results indicate that no intact molecules exist in the laser ionization volume and no sub-threshold ionization from sputtered tryptophan takes place. A quasi-thermal vaporization process induced by ion bombardments is suggested. With the lower photon energy of 6.4 eV or less, no tryptophan signal can be observed for all pulse lengths.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen der Festkörperzerstäubung.....	5
2.1	Sputtern	5
2.2	Theorie zur Sekundärionenbildung	11
2.2.1	Thermodynamisches Modell (LTE)	13
2.2.2	Kinetische Ionenemission und Autoionisierungsmodell	14
2.2.3	Bond Breaking Modell	14
2.2.4	Elektronen-Tunnel-Modell	15
3	Ioneninduzierte Elektronenemission	18
3.1	Grundlage der ioneninduzierten Elektronenemission.....	19
3.1.1	Potentiell ioneninduzierte Elektronenemission.....	20
3.1.2	Kinetisch ioneninduzierte Elektronenemission.....	23
4	Aufbau des Experiments.....	26
4.1	Apparativer Gesamtaufbau	26
4.2	Ultra-Hoch-Vakuumsystem	28
4.3	Probenhalteraufbau.....	29
4.3.1	Kühlungssystem.....	31
4.3.2	Heizungssystem	33
4.4	Analyse-Ionenkanone	34
4.4.1	Prinzipieller Aufbau und Betriebsparametern der LMIG-Ionenkanone.....	34
4.4.2	Betriebsarten der LMIG-Ionenkanone	37
4.4.3	Gepulster Beschuss.....	39
4.4.4	Herstellung der LMIG-Quelle	42
4.5	Sputter-Ionenkanone	46
4.6	Elektronenkanone.....	46
4.7	VUV – Lasersystem	49
4.7.1	Excimerlaser	49
4.7.2	Betriebsparameter von Excimerlaser	50
4.7.3	Laserstrahlenoptik.....	51
4.8	Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS)	53
4.8.1	Reflektor- Massenspektrometer (re-TOF)	53
4.8.2	Massenauflösung des TOF-Massenspektrometers.....	56
4.8.3	Vergleich der gemessenen und ausgerechneten Flugzeiten in TOF-MS	58
4.9	Nachweis zerstäubter Teilchen.....	62
4.9.1	Aufbau des MCP-Ionendetektors	62

4.9.2	Beschreibung der Hardware zur Teilchendetektion und –registrierung.....	64
4.9.3	Funktionsweise und Nachweiseffizienz des MCP	65
4.9.4	Analoge Messung.....	66
4.9.5	Einzelteilchendetektion.....	68
4.10	Messablauf und Steuerung.....	70
4.11	Photoionisation.....	73
4.11.1	Gemessenes Photoionensignal als Funktion der Laserintensität.....	73
4.11.2	Tatsächlich gemessenes Photoionensignal	74
5	Ergebnisse.....	78
5.1	Erzeugung der großen Cluster.....	79
5.2	Relative Empfindlichkeitsfaktoren.....	84
5.3	Messungen zum Useful Yield des TOF-Massenspektrometers.....	85
5.4	Messungen zur Nachweiseffizienz des MCP.....	90
5.5	Bestimmung der spektralen Ionisierungswahrscheinlichkeit gesputterter Indiumatome.	99
5.5.1	Experimentelle Ergebnisse von verschiedenen Arbeitsgruppen.....	99
5.5.2	Methodik der eigenen Messungen	100
5.5.3	Kinetische Energieverteilungen.....	105
5.5.4	Experimentelle Bestimmung der spektralen Ionisationswahrscheinlichkeit	106
5.6	Die Ionenstrahlinduzierte Desorption und Laserpostionisation von L-Tryptophan.....	114
5.6.1	Messungen in anderen Arbeitsgruppen	114
5.6.2	Messergebnisse und ihre Diskussion	115
6	Zusammenfassung.....	127
	Literaturverzeichnis.....	129

1 Einleitung

Die sekundärteilchenmassenspektrometrischen Verfahren der Oberflächenanalytik zusammen mit anderen Techniken wie z.B. Photoelektronenspektrometrie (ESCA), Auger-Elektronenspektrometrie (AES), Rutherford-Backscattering (RBS), Röntgenphotoelektronen-Spektrometrie (XPS) oder elektronenangeregter Röntgenfluoreszenz (EDAX) liefern eine Vielzahl von Informationen über Aufbau, chemische Zusammensetzung und Konzentration der Oberflächenatome von dünnen Schichten und Festkörperoberflächen. Der Hauptvorteil der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) und Sekundärneutramassenspektrometrie (SNMS) im Unterschied zur anderen etablierten Verfahren ist es, dass die beiden Methoden zusätzlich auch den Nachweis molekularer Spezies ermöglichen. Identische molekulare Informationen über die chemische Struktur der Festkörperoberfläche können die anderen Verfahren nicht darstellen. Hinzu kommt, dass auch der Elementnachweis wesentlich empfindlicher ist als bei den anderen Verfahren. Bei der Analyse mit den oben genannten alternativen Verfahren liegt die Nachweisgrenze im Bereich von 1 %. SIMS und SNMS können die Empfindlichkeit deutlich um mehrere Größenordnungen erhöhen. Einzigartige Chancen bieten beide Methoden bei der Untersuchung der Tiefenverteilung von Elementen mit einer lateralen Auflösung bis 100 nm. Hiermit kann man sowohl Oberflächenanalysen der obersten Monolage, als auch die Tiefenanalysen bis hin zu einigen Mikrometern Tiefe mit einer Auflösung von wenigen Nanometern durchführen.

In den Sekundärteilchen-Massenspektrometrie-Verfahren sind zwei Schritte von Bedeutung:

- 1) Überführung der an der Oberfläche vorhandenen Spezies in die Gasphase und
- 2) Ionisation der Spezies zur massenspektrometrischen Analyse.

Der Schritt 1) erfolgt durch Zerstäubungsprozesse mittels Ionenbeschuss. Wenn energiereiche Ionen auf eine Festkörperoberfläche auftreffen, wird ein kleiner Teil ihrer kinetischen Energie von den Gitteratomen des Targetmaterials übernommen. Es kommt zu Stoßkaskaden. Dabei werden einige Atome zur Oberfläche zurückgestreut und bei einer Energie, die für die Überwindung der Oberflächenbindungsenergie des Gitters groß genug ist, können sie das Gitter verlassen. Wenn nur ein einziger Primärteilcheneinschlag zur derartige Emission führen kann, bezeichnet man solches Prozess als die Festkörperzerstäubung (engl. „sputtering“) [1,2]. Dabei werden die Probeneteilchen als neutrale oder geladene Atome oder Moleküle abgetragen. Noch vor 150 Jahren wurde die Zerstäubung durch positive Ionen in einer Gasentladung entdeckt [3]. Um die Zerstäubung durch Atomstrahlen zu verstehen, wurden bereits zu Beginn des vorigen Jahrhunderts die ersten Experimente in einigen Arbeitsgruppen durchgeführt [4-6]. Der Fluss der ausgelösten Teilchen besteht aus atomaren Spezies

und aus Agglomeraten mehrerer Atome. Die letzten nennt man Cluster. Erste Dimercluster von Silber in SIMS-Massenspektren wurden schon vor fast einem halben Jahrhundert beobachtet [7]. Die bis jetzt größten Cluster (Ag_n -Cluster bis zu $n = 250$ (>27000 amu)) fand Katakuse et al [8] von polykristallinem Silber unter 10 keV Xe^+ -Beschuss. In der AG Wucher beobachtete Staudt In_n -Cluster bis zu $n = 200$ (23000 amu) unter 15 keV Xe^+ -Beschuss [9].

Der Schritt 2) erfolgt bei SIMS gleichzeitig mit dem Zerstäubungsprozess. Damit sind der Emissions- und der Ionisationsprozess eines nachgewiesenen Teilchens bei der Bildung Sekundärionen eng verkoppelt. Wesentliches Problem des SIMS-Verfahrens ist aber der so genannte Matrixeffekt. Dabei hängen die Ionisationswahrscheinlichkeiten und die Nachweisempfindlichkeiten für ein Element bei gleichem Primärionenbeschuss von der lokalen Umgebung ab. Zur Trennung der beiden Prozesse ist es daher nötig, die in neutraler Form emittierten Teilchen durch Nach-Ionisation weit entfernt von der Oberfläche nachzuweisen. Damit erfolgt der Schritt 2) bei SNMS unabhängig von Emissionsprozess. Zusätzliche Problematik bei molekularen Spezies ist die Fragmentierung der Teilchen sowohl im Schritt 1) als auch im Schritt 2). Es ist deshalb wünschenswert, Methoden für eine möglichst „sanfte“ Ionisation gesputterter neutraler Moleküle zu entwickeln, die eine effiziente Nachionisation und Minimierung hervorgerufener Fragmentierung erlaubt.

Die unterschiedlichen Verfahren werden zur Nachionisation der zerstäubten Teilchen eingesetzt. Die erreichbare Nachionisierungswahrscheinlichkeit durch Elektronenstoß in einem Elektronenstrahl liegt nur bei etwa 10^{-4} und bei der Elektronenstoß-Ionisation im Niederdruckplasma maximal bei 1 % [10]. Eine bessere Methodik ist die Photoionisation mit einem intensiven Laserstrahl [11-18], wobei fast alle zerstäubten Cluster nachionisiert werden können.

Die SNMS-Methode besitzt für analytische Zwecke im Vergleich zur SIMS-Methode zwei wesentliche Vorteile:

- 1) die Empfindlichkeit von SNMS ist wesentlich höher und
- 2) die störenden Matrixeffekte sind bei Verwendung der neutralen Teilchen minimal.

In der Oberflächenanalytik ist neben der Probenzusammensetzungsanalyse die Erfassung der lateral aufgelösten Elementverteilung einer Oberfläche sehr wichtig. Dies kann unter anderen mit Hilfe eines fein fokussierten Primärionenstrahls erreicht werden, wobei dieser Punkt für Punkt über die Oberfläche gerastet wird. Dafür ist ein schnelles Messverfahren notwendig, da eine komplette Oberflächenabbildung sehr viele einzelne Messungen erfordert. Die erreichbare Ortsauflösung von solchen SIMS-Mikrosonden wird durch die Ionenstrahlbreite bestimmt. Meist für diese Zwecke eingesetzte Flüssigmetall-Ionenquelle liefern die höchsten Stromdichten und die kleinsten Strahldurchmesser (bis zu 100 nm). Noch bessere Fokussierung bis herab zu 20 nm kann jedoch nur auf Kosten des Gesamtstroms (1 pA) erreicht werden [19].

Um eine gute Quantifizierung der Oberfläche, verbunden mit einer hohen Nachweisempfindlichkeit, zu erreichen, wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit eine neue TOF (*time of flight*)-Apparatur für abbildende SNMS-Analytik entwickelt. Wichtigstes Ziel war es dabei, die Möglichkeit zur hochauflösenden 3-D Charakterisierung von atomaren und molekularen Dünnschichtsystemen an Oberflächen zu schaffen. Deshalb war ein wesentlicher Gegenstand dieser Arbeit der Aufbau dieser Apparatur, ihre Inbetriebnahme sowie die Charakterisierung im Hinblick auf die genannte Zielsetzung.

Einer der wesentlichen Anwendungen der TOF-Apparatur ist die Analytik komplexer organischer Moleküle an Festkörperoberflächen. Das entscheidende Problem ist dabei die Vermeidung photoneninduzierter Fragmentierungseffekte bei der Photoionisation. Zur Erzielung eines effizienten und gleichzeitig fragmentierungsarmen Nachweises müssen daher in der Regel ultrakurze Laserpulse mit Pulsdauern im Bereich unterhalb einer Pikosekunde für Multiphotonenionisation (MPI) eingesetzt werden. So konnte z. B. von Benninghoven et al gezeigt werden, dass die durch Ionenbeschuss von einer Silberoberfläche desorbierten neutralen Sinapinsäuremoleküle mit Laserstrahlung einer Wellenlänge von 248 nm nur dann unfragmentiert detektiert werden können, wenn der Ionisationslaser mit einer Pulsdauer von weniger als einer Pikosekunde betrieben wurde, während mit Pulsdauern im Nanosekundenbereich nur relativ kleine Fragmentationen nachweisbar sind [20]. Ähnliche Resultate erhielten auch andere Autoren für die Photoionisation verschiedener organischer Moleküle, welche entweder direkt in der Gasphase vorlagen [21,22] oder von einer Oberfläche thermisch [23] oder durch Ionenbeschuss desorbiert [24] wurden. Einen prinzipiell anderen Ansatz zur fragmentierungsarmen Ionisation komplexer Moleküle bietet die Einphotonenionisation (SPI). Hier wird die Photoionisation durch Absorption eines einzigen Photons erreicht und daher die Fragmentierung aus angeregten Zwischenzuständen vollständig umgangen. Voraussetzung hierfür ist eine Photonenenergie, welche oberhalb des Ionisationspotentials des nachzuweisenden Moleküls liegt und daher in der Regel Laserstrahlung im VUV-Spektralbereich erfordert. Bei Benutzung der Wellenlänge von 118 nm mit einer Photonenenergie von 10.5 eV gelang Becker et al [25,26] der Nachweis unfragmentierter, von einer Festkörperoberfläche gesputterter neutraler organischer Moleküle, welche unter Multiphotonenabsorptionsbedingungen nicht nachweisbar waren.

Es gibt jedoch Fälle, in denen die durch Ionenbeschuss von einer Oberfläche desorbierten neutralen Moleküle bisher nicht unfragmentiert ionisiert werden konnten. Das bislang am besten untersuchte Beispiel hierfür ist Tryptophan, welches nach einer Desorption durch Ionenbeschuss offenbar weder mittels Ultrakurzpuls-MPI bei verschiedenen Wellenlängen (800, 400 und 266 nm) noch mittels SPI bei 118 nm [24] als unfragmentiertes Molekülion („Parention“) nachgewiesen werden kann. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für das verwandte Serotonin [24] sowie für andere komplexere organische Moleküle wie z. B. Peptide [27] beobachtet. Es wird üblicherweise damit erklärt, dass die zur Ionenbeschussinduzierten Desorption

führenden atomaren Stoßprozesse zu einer relativ hohen inneren (Schwingungs-) Anregung der gesputterten Moleküle führen [28]. Die Optimierung des Prozesses der Einphotonenionisation gesputterter Tryptophan-Moleküle war auch eines der Ziele dieser Arbeit.

Diese Arbeit gliedert sich in folgende Schwerpunkte:

- Im Kapitel 2 werden die wichtigsten Eigenschaften der Festkörperzerstäubung betrachtet.
- In Kapitel 3 werden die physikalischen Grundlagen beschrieben, die zum Verständnis des Sekundärteilchennachweises beitragen.
- In Kapitel 4 wird der experimentelle Aufbau der Apparatur, sowie die Grundprinzipien der Flugzeitmassenspektrometrie vorgestellt.
- Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Charakterisierung der Apparatur und des TOF-Massenspektrometers. Als Anwendungsbeispiele werden Untersuchungen zur Nachweiswahrscheinlichkeit, die eine charakteristische Größe für die Detektionseffizienz darstellt, sowie zum sogenannten *Useful Yield* des Massenspektrometers präsentiert. Des Weiteren wird eine Methode vorgestellt, welche die quantitative Bestimmung der spektralen Ionisationswahrscheinlichkeit gesputterter Teilchen als Funktion der Emissionsgeschwindigkeit gestattet. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit ist dabei als derjenige Anteil der zerstäubten Teilchen definiert, welcher die Oberfläche in einem bestimmten Ladungszustand verlässt. Die ersten Ergebnisse dieser neu entwickelten Methode werden am Beispiel der von einer Indiumoberfläche zerstäubten In-Atome vorgestellt. Die experimentelle Bestimmung der spektralen Ionisierungswahrscheinlichkeit $\alpha^+(\nu)$ der Indiumatome soll dann mit theoretischen Vorhersagen verglichen werden. Danach werden die Untersuchungen zum Nachweis und Photoionisationsverhalten organischer molekularer Spezies am Beispiel von Tryptophan dargestellt, welche durch einen Zerstäubungsprozess von einer Festkörperoberfläche in die Gasphase übertragen wurden.
- Im Anschluss daran werden alle Resultate kurz zusammengefasst.

2 Grundlagen der Festkörperzerstäubung

Bevor in späteren Abschnitten dieser Arbeit auf die durchgeführten Experimente und deren Resultate eingegangen wird, soll zuvor jedoch ein kurzer Überblick über die wesentlichen Grundlagen der Festkörperzerstäubung, über in der Literatur diskutierten Ionenbildungsmodelle sowie über die quantitative Beschreibung des Sekundärteilchennachweises gegeben werden. Eine vollständige Beschreibung der Theorie des Sputterprozesses wird in einigen Übersichtsartikeln (z.B. in [1,2,29-32]) gegeben und im Rahmen dieses Kapitels kurz zusammengefasst.

2.1 Sputtern

Der Sputterprozess wird als die Freisetzung neutraler oder geladener Atome oder Moleküle von der Oberfläche infolge des Beschusses mit Primärionen definiert [7]. Hierbei findet ein Energieübertrag zwischen Primär- und Probeneteilchen statt. Eine umfassende und bis heute aktuelle Beschreibung dieser Prozesse wurde von P. Sigmund im Jahr 1969 [32] vorgestellt. Schematisch ist der Prozess des Zerstäubens in Bild 2.1 aufgezeigt [33]. Die Primärionen mit der Energie von einigen keV dringen bis auf eine Tiefe von 100 Å ein. Im Laufe ihrer Abbremsung im Festkörper entwickelt sich infolge der Impulsübertragung eine Kette aufeinander folgender Stöße zwischen den Atomen der Festkörpermatrix. Die Targetatome werden aus ihren Gleichgewichtspositionen ausgelenkt und stoßen mit anderen Atomen. Dabei entstehen auch die Rückstoßatome, welche sich ebenfalls durch den Festkörper bewegen und ihrerseits weitere Rückstoßatome erzeugen. Es bildet sich eine Stoßkaskade aus. Wenn die kinetische Energie eines Oberflächenatoms der Probe am Ende der Kaskade für das Aufbrechen der Oberflächenbindung ausreichend ist, so geschieht seine Emission oder, anders gesagt, der Zerstäubungsprozess oder das Sputtering. Der Sputterprozess setzt erst bei einer für die jeweilige Ion-Target-Kombination charakteristischen Schwellenenergie von 10-30 eV ein. Mit zunehmender Ionenenergie steigt die Sputterausbeute (die mittlere Zahl der Targetatome, die pro auftreffendes Ion emittiert werden). Sie erreicht jedoch bei einigen 10^4 eV ein Maximum, um danach aufgrund zunehmender Eindringtiefe und Implantation der Ionen wieder zu fallen.

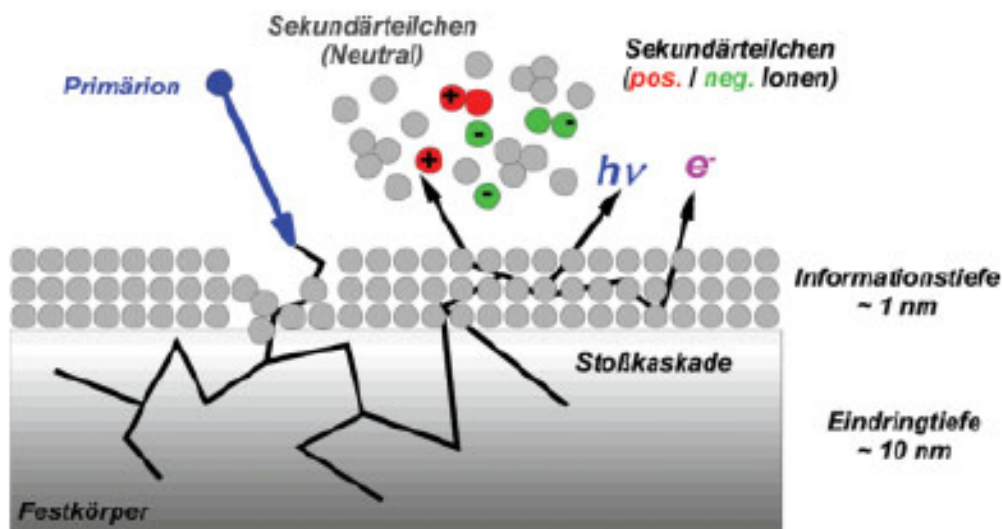


Bild 2.1: Schematische Darstellung des Zerstäubungsprozesses (entnomm. aus [33]).

Im Hinblick auf Energiedichte [1] und auf Prozessdauer [31] kann man drei verschiedene Wirkmechanismen unterscheiden (Bild 2.2), die mit unterschiedlicher Primärionenenergie, Massenverhältnis der Stoßpartner und der Stromdichte ineinander übergehen können:

- 1) *Single-knockon* ist der Sputterprozess bei Beschuss mit leichten Primärionen mit geringer Energie (Bild 2.2a). Hier werden keine Kaskaden ausgelöst. Der Impuls wird in einer einzelnen Kollision zwischen zwei Partnern (leichtes Ion, z.B. H^+ , und Festkörperatom) übertragen, was bei genügend Energie zur Überwindung der Oberflächenbindungsenergie eines oberflächennahen Atoms führen kann. Das Beschussprojektile wird rückgestreut. Die Sputterausbeute ist proportional zum Wirkungsquerschnitt der Oberflächenatome. Dies ist der kürzeste der drei Prozesse und dauert nur 10^{-14} s .
- 2) Im *Linear- oder Stoßkaskadenprozess* findet bei mittlerer Energie der Impulsübertrag auf das Targetmaterial in einer Folge von binären Stößen statt. Es bildet sich eine Stoßkaskade aus, während der einige oberflächennahe Atome den Festkörperverband verlassen können, falls die ihnen in Richtung der Oberfläche übertragene Energie ausreicht, um die Barriere der Oberflächenbindung zu überwinden (Bild 2.2b). Wesentliche Annahmen sind, dass die angestoßenen Atome vor dem Stoß in Ruhe sind und stets nur ein Stoß zur selben Zeit stattfindet. Die Sputterausbeute ist von der Energiedeposition der Primärionen pro Tiefeneinheit abhängig. Die Dauer der Stoßkaskade beträgt ungefähr 10^{-13} - 10^{-12} s .

- 3) *Spikesputtering* oder *nicht-linearer Stoßkaskadenprozess* ist ein Prozess, bei welchem sich die einzelnen Äste der Kollisionskaskaden überlappen (Bild 2.2c). In diesem Regime ist die Dichte der Rückstoßteilchen so groß, dass die meisten Teilchen innerhalb eines bestimmten Volumens in Bewegung sind und so die Sputterausbeute beeinflusst wird. Der langsamste aus diesen drei Prozessen dauert schon 10^{-11} s.

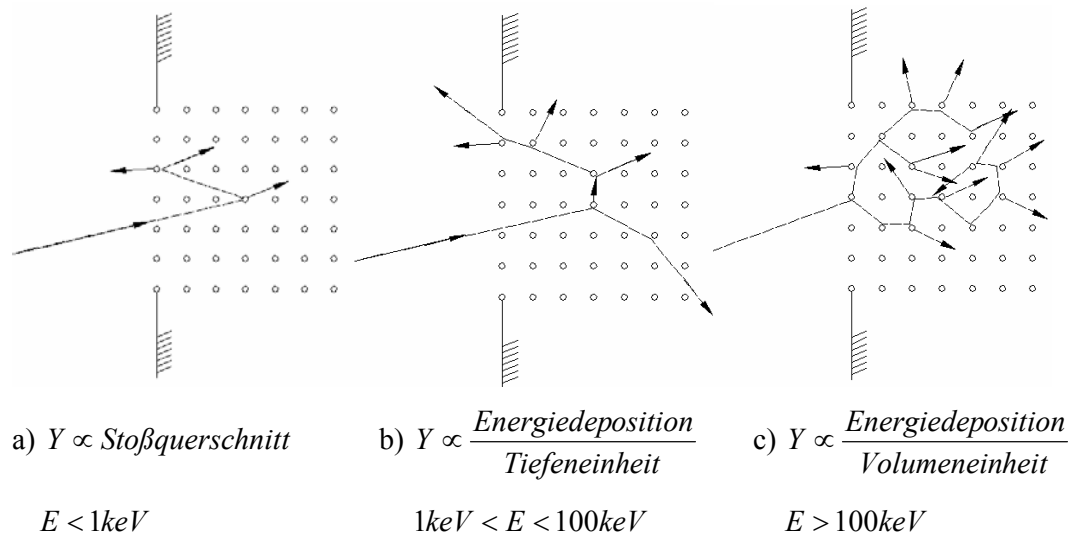


Bild 2.2: Die Zerstäubungsarten nach Behrisch [1]: a) Einzelteilchenstoß („single knockon“), b) lineare Stoßkaskade mit Festkörperstrukturserhaltung „linear collision cascade“, c) dichte Stoßkaskade mit lokaler Festkörperzerstörung („spike“).

Sputtering ist auch ein Zerstörungsprozess des Festkörpers. Die Tiefe, in welche sich emittierte Teilchen vor dem Beschuss befanden, heißt die Austrittstiefe der zerstäubten Teilchen. Die Zahl der zerstäubten Atome als Funktion ihrer ursprünglichen Tiefe hängt von den Energien und Massen sowohl der bombardierenden Ionen als auch der Targetatome ab. Die Schichtdicke, innerhalb welcher die Hälfte aller zerstäubten Teilchen ausgeschlagen wird, befindet sich meistens innerhalb von 5-20 Å. Dies bestimmt die maximal mögliche Tiefenauflösung. Es sei betont, dass im Allgemeinen der Zerstäubungsprozess von dem Ladungszustand der primären Beschussteilchen nur schwach abhängt [30].

Ein grundsätzliches Problem besteht in der quantitativen Aussage über die Zusammensetzung der untersuchten Festkörperoberfläche. Experimentelle Daten belegen, dass meist nur einige Prozent der insgesamt zerstäubten Sekundärteilchen elektrisch geladenen sind [29]. Der Anteil emittierter Sekundärionen ist stark abhängig von der chemischen Umgebung („Matrix“) der betrachteten Oberflächenspezies. Eine Änderung der Matrix kann Schwankungen der Sekundärionenausbeute über mehrere Größenordnungen nach sich ziehen. Dieser so genannte Matrixeffekt erschwert quantitative Analysen mit SIMS. Inwieweit die an geladenen Teilchen gewonnenen

Ergebnisse repräsentativ ist, ist sehr fraglich. Für gesicherte Aussagen über die Probenzusammensetzung ist es deshalb zwingend notwendig, die Möglichkeit zur Entkopplung von Emissions- und Ionisationsprozess, was die Untersuchung der zerstäubten Neutralteilchen mittels SNMS erlaubt, einzubeziehen.

Bei einigen Verbindungen werden nicht alle Elemente mit derselben Sputterrate abgetragen. Es führt im sog. präferentiellen Sputtern zur Bildung neuer Oberflächen mit einem sich neu einstellenden Gleichgewicht der Zusammensetzung. Entsprechend ändert sich auch die Verteilung der Elemente der zerstäubten Teilchen am Zerstäubensbeginn, bis sich neue Gleichgewichtsverhältnisse eingestellt haben.

Der Hauptparameter des Sputterprozesses, die Sputterausbeute Y (die mittlere Zahl der Targetatome, die pro auftreffendes Ion emittiert werden) ist definiert als:

$$Y = \frac{\text{Anzahl gesputterter Teilchen}}{\text{Anzahl der Primärionen}} \quad \text{Gl. 2.1}$$

Die totale Zerstäubungsausbeute Y_{tot} ist definiert als die mittlere Anzahl der Atome, die als Folge eines einzigen einfallenden Primärteilchens den Festkörper verlassen. Eine partielle Zerstäubungsausbeute Y_x einer bestimmten Spezies X ist als die mittlere Anzahl der Atome bzw. Moleküle der Sorte X definiert, wenn die Probe aus mehreren Komponenten zusammengesetzt ist. Damit ist:

$$Y_{tot} = \sum_x Y_x \quad \text{Gl. 2.2}$$

Mit Berücksichtigung, dass die Teilchen auch im geladenen Zustand mit der Ionisierungswahrscheinlichkeit

$$\alpha_x^\pm = \frac{Y_x^\pm}{Y_x}, \quad \text{Gl. 2.3}$$

die für verschiedene Elemente und Cluster unterschiedlich ist [34], zerstäuben können, lässt sich die partielle Zerstäubungsausbeute neutraler Teilchen Y_{x^0} schreiben als:

$$Y_{x^0} = Y_x \cdot (1 - \alpha_x^- - \alpha_x^+) \quad \text{Gl. 2.4}$$

Hier sind α_x^- und α_x^+ die Ionisierungswahrscheinlichkeiten für negativ und positiv geladene Ionen. Im Fall von mehrfach geladenen Ionen muss man auch jeweilige Beiträge berücksichtigen.

Ein Atomwechselwirkungsprozess, der zwei Atome (Beschussteilchen bzw. Projektil und Targetatom) einschließt, kann durch einen Wirkungsquerschnitt σ charakterisiert werden. Die mittlere Zahl von Beschussteilchen, die Atomkollisionen erleben, ist durch $Nx\sigma$ gegeben, wobei x die Targetdicke und N die Atomdichte des

Targets ist. Die Querschnitte werden durch elastische Stöße betrachtet, in denen die kinetische Energie des Projektils dem Targetatom übertragen wird. Die Querschnitte für elastische Stöße werden als differentieller Stoßquerschnitt angegeben:

$$d\sigma(E, T) = \frac{d\sigma}{dT} dT \quad \text{Gl. 2.5}$$

Gleichung 2.5 stellt den differentiellen Stoßquerschnitt als Funktion der beim Stoß übertragenen Energie T dar. Für Rutherfordstreuung, d. h. wenn die Energie hoch genug ist, so dass die Streuung durch das repulsive Coulomb-Potential zwischen den Kernen mit Ordnungszahl Z_1 und Z_2 und Massen M_1 und M_2 bestimmt wird, findet man:

$$d\sigma(E, T) = \pi \frac{M_1}{M_2} Z_1^2 Z_2^2 e^4 \frac{dT}{ET^2} \quad \text{Gl. 2.6}$$

wobei e die Elementarladung ist. Dieser Querschnitt ist nur dann gültig, wenn die reduzierte Energie $\varepsilon \gg 1$ ist, wobei

$$\varepsilon = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \cdot \frac{a}{Z_1 Z_2 e^2} \cdot E \quad \text{Gl. 2.7}$$

Hier ist $a \cong 0.885 a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}$ der „Thomas-Fermi-Abschirmradius“, wobei $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ der Bohr'sche Radius ist. Die Energie des Projektils muss hoch genug sein, so dass sich die Kerne näher als der Abschirmradius kommen.

Ein wichtiger Parameter in der Studie der Wechselwirkungen von Ionen mit Festkörpern ist der Energieverlust des primären Ions während seiner Bewegung durch einen Festkörper. Über zwei mögliche Kanäle kann ein geladenes Teilchen seine Energie abgeben: in das elektronische System des Festkörpers (*electronic energy loss* – $NS_e(E)$) und auf andere Atome des Targets (*nuclear energy loss* – $NS_n(E)$):

$$\frac{dE}{dx} = -NS(E) = -NS_e(E) - NS_n(E) \quad \text{Gl. 2.8}$$

wobei S *stopping cross section* und N die Zahl der Atome pro Volumeneinheit sind. In beiden Fällen ist der Energieübertrag von der Energie bzw. der Geschwindigkeit des Ions abhängig. Bild 2.3 zeigt z.B. den elektronischen und nuklearen Energieverlust als Funktion der Beschussenergie für Au-Ionen in einem Al-Target [35].

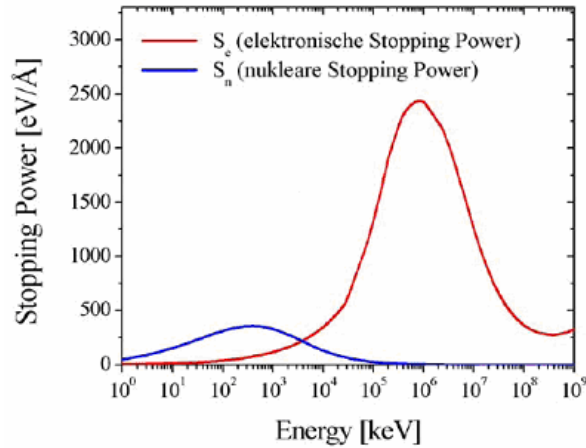


Bild 2.3: Elektronischer und nuklearer Energieverlust als Funktion der Beschussenergie [35].

In welchem der drei Bereiche sich der Zerstäubungsprozess vornehmlich abspielt, hängt entscheidend von der Primärteilchenenergie ab. Für die in dieser Arbeit vorhandenen Primärbeschussenergien im Bereich von 1 bis 25 keV ist der *Stoßkaskadenprozess* verantwortlich. Beim Beschuss mit schweren oder Molekülonen ist allerdings der Übergang zum *nicht-linearen Stoßkaskadenprozess* schon bei wenigen 10 keV denkbar.

Der elektronische Energieverlust für den Fall der linearen Stosskaskade bei niedrigeren Projektilenergien ist vernachlässigbar gering. Deshalb wird weiterhin nur *nuclear stopping power* $S_n(E)$ betrachtet:

$$S_n(E) = \int_0^{\infty} T \cdot d\sigma(E, T) \quad \text{Gl. 2.9}$$

oder in anderen Form:

$$S_n(E) = 4\pi a Z_1 Z_2 e^2 \frac{M_1}{M_1 + M_2} s_n(\varepsilon) \quad \text{Gl. 2.10}$$

Hier ist $s_n(\varepsilon)$ eine universelle Funktion, die abhängig von der Wahl des Potentials und der Abschirmfunktion ist. Gl. 2.10 ist allgemein gültig. Zusammen mit Gl. 2.7 stellt sie dar, dass die Bremsquerschnitte S_n als Funktion der Energie E in bestimmter Weise mit Parametern wie Masse M und Ordnungszahl Z der am Stoß beteiligten Atome skalieren. Sowohl ε als auch s_n sind dimensionslose („reduzierte“) Größen. Alle Bremsquerschnitte $S_n(E)$ kann man durch eine einzige Funktion s_n beschreiben, wenn man $E \rightarrow \varepsilon$ und $S_n \rightarrow s_n$ in der durch Gl. 2.7 und Gl. 2.10 angegebenen Form skaliert.

Das Wechselwirkungspotential zwischen zwei Teilchen ist:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \chi\left(\frac{r}{a}\right) \quad \text{Gl. 2.11}$$

χ ist eine Abschirmfunktion und r der Abstand zwischen den beiden Atomkernen.

2.2 Theorie zur Sekundärionenbildung

Wegen der großen Bedeutung der SIMS in der Oberflächenanalytik wurde der Bildungsprozess von Sekundärionen schon eingehend untersucht. Wesentlicher Parameter zum Verständnis von SIMS-Messdaten ist α^+ sowie dessen Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche, der nur teilweise verstanden wurde. Für deren Untersuchungen ist die hier neu aufgebaute Apparatur besonders geeignet. Gute Fokussierbarkeit des Primärionenstrahls in Verbindung mit Photonachionisation bietet die Möglichkeit, den Parameter ziemlich genau zu bestimmen und eine hohe Ortsauflösung zu erreichen.

Die Ionisierung der gesputterten Teilchen hängt sowohl von der Elektronenstruktur des Targets als auch von dem Zerstäubungsvorgang selbst ab. Bisher existiert kein Sekundärionenbildungsmodell, welches für alle experimentellen Beobachtungen gültig ist. Bild 2.4 stellt schematisch die Sekundärionenbildung nach den gängigsten Modellen dar. Sie müssen im Prinzip zwei wichtige Fragen beantworten:

- 1) Wie entsteht der Ladungsaustausch zwischen Adatom und Probe?
- 2) Wie wirkt die in der Folge des Ionenbeschusses entstehende Oberflächenanregung auf die Ionenbildung?

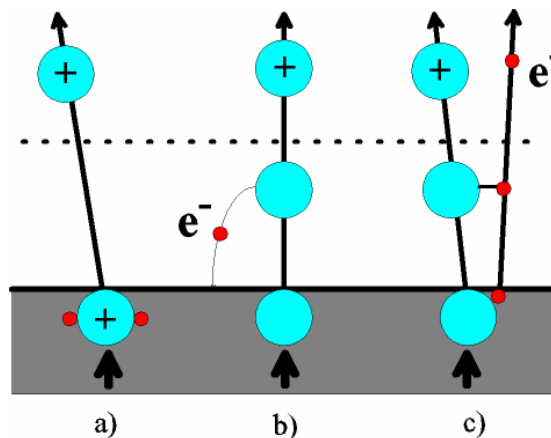


Bild 2.4: Schematische Darstellung der Sekundärionenbildung: a) Bindungsbrechung, b) Elektronentunneln, c) Molekülionisierung.

Die Zahl der gebildeten Sekundärionen hängt von der Effektivität des Neutralisierungsvorgangs, der die Folge des Elektronenaustauschs der Beschussteilchen mit Oberfläche ist, und von deren Wechselwirkung mit den Sekundärelektronen, deren Zahl vergleichbar mit der Zerstäubungsteilchenzahl ist, ab. Die Ionen bilden sich direkt über oder unter der Oberfläche oder selbst in dem Festkörper aus. Solche Lokalisierungen unterscheiden sich prinzipiell voneinander durch die Flugbahn und die Energien der Sekundärionen. Man muss noch berücksichtigen, dass während des Zerstäubungsvorgangs die Teilchenemission im Großen und Ganzen aus der oberen Monolage erfolgt. Die folgenden physikalischen Größen sind für die weitere Betrachtung besonders wichtig:

- Die *Austrittsarbeit* Φ ist die kleinste Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus einem ungeladenen Festkörper zu entfernen.
- Das *Ionisationspotential* IP ist die Energie, die benötigt wird, um ein Atom oder Molekül zu ionisieren, d. h. um ein Elektron vom Atom oder Molekül zu trennen.
- Die *Elektronenaffinität* A ist die Energie, welche frei wird, um aus einem neutralen Atom und einem freien Elektron ein einfach negativ geladenes Ion zu schaffen.
- Die *Elektronentemperatur* T_e ist äquivalent zur Energie (E_e) der Elektronen.

Die Sekundärionenbildungsmodelle kann man in drei unterschiedliche Klassen unterteilen: thermodynamische, nicht-adiabatische und kinetische Modelle [36]. Tabelle 2.1 zeigt, wie diese Unterteilung nach Anregungsart des elektronischen Systems in der Festkörperoberfläche vorgenommen wird:

Thermodynamische Modelle	Nicht-adiabatische Modelle	Kinetische Modelle
Festkörper angeregt, lokale elektronische Anregung	Festkörper nicht angeregt, schnelle Passage der gesputterten Teilchen durch Oberfläche \rightarrow nicht-adiabatische Anregung	$T_e=0$, innere Anregung der gesputterten Teilchen \rightarrow Autoionisation

Tabelle 2.1: Die Anregungsmechanismen in unterschiedlichen Sekundärionenbildungsmodellen.

Nach Tabelle 2.1 kann man folgende Eigenschaften der Sekundärionenbildungsmodelle und die resultierenden Voraussagen zur Energieabhängigkeit $\alpha^+(E)$ angeben:

- Adiabatische(Thermodynamische) Modelle:
 - \Rightarrow Wenn der Festkörper elektronisch nicht angeregt ist, dann ist der Ladungszustand vorgegeben:
 - für $IP - \Phi > 0 \rightarrow$ positives Ion,
 - für $IP - \Phi < 0 \rightarrow$ neutrales Atom,
 - für $\Phi - A > 0 \rightarrow$ neutrales Atom,
 - für $\Phi - A < 0 \rightarrow$ negatives Ion.
 - \Rightarrow Ist der Festkörper elektronisch angeregt mit T_e , dann wird α^+ exponentiell von $I - \Phi$ abhängen. Dabei wird α^+ weitgehend unabhängig von der Emissionsgeschwindigkeit vorausgesagt [36].
- Nicht-adiabatische Modelle:

elektronische Anregung des gesputterten Teilchens aufgrund schneller Passage durch die Oberfläche bzw. einen oberflächennahen Bereich von ca. 1 nm,

das Bond Breaking (Bindungsbrechung) Modell sowie Elektronen-Tunnel-Modell (Beide sagen eine Geschwindigkeitsabhängigkeit von $\alpha^+(v)$ voraus!).
- Kinetische Modelle:

erfordern hohe Stossenergien, deshalb können sie nur für hohe Emissionsgeschwindigkeit gelten.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die relevanten Modelle gegeben. Ausführliche Beschreibungen der anderen Modelle kann man in zahlreichen publizierten Übersichtsartikeln [2,37-40] finden.

2.2.1 Thermodynamisches Modell (LTE)

Die physikalische Idee des thermodynamischen Modells beruht auf der Annahme, dass es im Bereich des Primärionenbeschusses ein Zerstäubungszentrum gibt. In einem Ansatz von Andersen und Hinthorne [41,42] wird der Festkörper im Bereich der atomaren Stoßkaskade als heißes Plasma im lokalen thermischen Gleichgewicht (LTE) mit einer bestimmter Plasmendichte aufgefasst. Laut Saha-Langmuir-Gleichung lässt sich der Ionisierungsgrad angeben zu:

$$\alpha^+ \propto \exp \left[- \frac{IP - \Phi}{kT_{eff}} \right] \quad \text{Gl. 2.12}$$

wobei T_{eff} die Plasmentemperatur und k die Boltzmann-Konstante sind. Eine Abhängigkeit $\alpha^+(v)$ wird nicht prognostiziert. Wesentlicher Nachteil dieses Modells ist es, dass die physikalische Bedeutung der Temperatur T_{eff} unklar geblieben ist und ihre Werte für verschiedene Sekundärionen aus derselben Oberfläche unterschiedlich sind.

Trotzdem liefert das LTE-Modell eine ausgezeichnete Voraussage über die Ionisierungswahrscheinlichkeit.

2.2.2 Kinetische Ionenemission und Autoionisierungsmodell

Das „kinetische“ SIMS-Modell [43,44] beschreibt die Bildung der Ionen, die aus reinen Metallen mit großen Anfangsenergien (>30 eV) unter Ionenbeschuss mit Edelgasen austreten, und unterteilt den Ionisierungsprozess in drei Stadien:

- 1) Eindringen des einfallenden Primärteilchens ins Target und Sekundärteilchenemission nach der Generierung der Stoßkaskade im Festkörper;
- 2) Elektronenanregung der inneren Atomschale durch inelastische Stoßprozesse bereits im Innern des Festkörpers;
- 3) Emission des neutralen Teilchens in angeregten Zustand und Autoionisierung, z.B. durch Augerabregung oberhalb der Oberfläche.

Leider führt das modifizierte Modell von Blais und Slodzian [45,46] (auch **Autoionisierungsmodell** genannt) zur Vernachlässigung der komplizierten Energieabhängigkeit der im Festkörper ablaufenden kinetischen Anregungsprozesse.

2.2.3 Bond Breaking Modell

Das *Bond Breaking (Bindungsbrechung) Modell*, das zunächst zur Erklärung der hohen Sekundärionenausbeute beim Sputtern von Ionenkristallen eingeführt wurde [47] und später auch für Kristalle mit weniger stark polaren Bindungen verfeinert wurde [48], beruht darauf, dass es für ein vorgeformtes Ion im Festkörper energetisch günstig ist, die Oberfläche als Ion zu verlassen, da die Neutralisierung einen elektronischen Übergang über die Bandlücke und somit einen zusätzlichen Energieaufwand erfordern würde. Zuerst wird ein gesputtertes Ion durch eine Leerstelle für die Zeit des einzelnen Sputterprozesses (ca. 10^{-13} s) ersetzt. Die potentielle Energie von gesputterten Teilchen und der entsprechenden Leerstelle hängt sowohl für den ionischen als auch für den neutralen Fall von der Entfernung zur Oberfläche ab (Bild 2.5). Ein Ladungsaustausch (Neutralisation) findet in einem Abstand R_c statt, bei dem sich die beiden Potentialkurven kreuzen. Die Ionisationswahrscheinlichkeit α^+ leitet sich aus dem Landau-Zener Modell [49] für den Ladungsaustausch zwischen diskreten Energieniveaus ab [50]:

$$\alpha^+ = \exp\left(-\frac{C}{v(R_c)}\right) \quad \text{Gl. 2.13}$$

C ist eine Konstante, $v(R_c)$ ist die Geschwindigkeit (Normalkomponente) des Ions im Punkt R_c , die gegeben ist durch:

$$v(R_C) = \left(\frac{2}{M} (E_k + IP - A) \right)^{1/2} \quad \text{Gl. 2.14}$$

Dieses Modell kann im Prinzip auch die Ionenemission von kovalenten Verbindungen erklären.

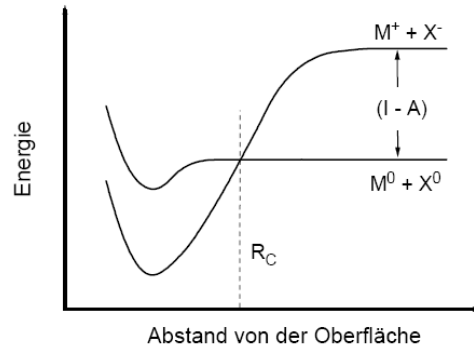


Bild 2.5: Abhängigkeit der potentiellen Energie des gesputterten Teilchens M und der Leerstelle X vom Abstand zur Oberfläche.

2.2.4 Elektronen-Tunnel-Modell

Mit Hilfe des Modells der Bindungsbrechung kann man die Ionenbildung für Metalle nicht vernünftig erklären, weil diese Beschreibung der Sekundärionenbildung auf der Betrachtung lokalisierter ionischer Bindungen und diskreter Potentialkurven beruht. Tatsächlich werden kaum gesputterte Teilchen schon als Ionen starten. Man muss auch die Wechselwirkungen mit der Gesamtheit der Elektronen an der Oberfläche beachten. Die genaue Betrachtung des gegebenen Modells folgt mit Hilfe der Störungstheorie. Diese Betrachtung ist ziemlich kompliziert und in der analytischen Art nur in einigen Sonderfällen zu bekommen. Hier wird von der halbempirischen Beschreibung ausgegangen, die das qualitativ richtige Ergebnis liefert. Auch das Elektron-Tunnel-Modell liefert Erklärungen für eine Reihe experimenteller Beobachtungen.

Nach dem Elektronen-Tunnel-Modell findet eine Wechselwirkung zwischen gesputterten Atomen und quasi-freien Elektronen statt [51]. Das führt zum Ladungsaustausch zwischen dem Valenzzustand des Atoms und den delokalisierten Zuständen des Valenzbandes des Metalls. Dieser Elektronenübergang wird als ein resonanter Elektronen-Transfer-Prozess beschrieben. Das von van der Weg und Rol vorgeschlagene Elektronen-Tunnel-Modell [52] wurde von Yu und Lang [53,54] experimentell geprüft, wobei sie die Abhängigkeit der Ionisierungswahrscheinlichkeit von der Änderung der Austrittsarbeit gemessen haben.

Es wird vermutet, dass das Ion als Ergebnis der Elektronenanregung gebildet wurde und sich in der Richtung von der Oberfläche mit der Geschwindigkeit v bewegt.

Für den Festkörper sind zwei Parametern sehr wichtig: die Fermi-Energie E_{fermi} und die Austrittsarbeit Φ . Und das gesputterte Teilchen wird durch ein Energieniveau E_a charakterisiert. Diese Energie entspricht für große Entfernungen von der Oberfläche der Ionisierungsenergie IP . Das Elektron kann zwischen E_a , dem Valenzzustand des Atoms, und den elektronischen Zuständen derselben Energie des Valenzbandes tunneln.

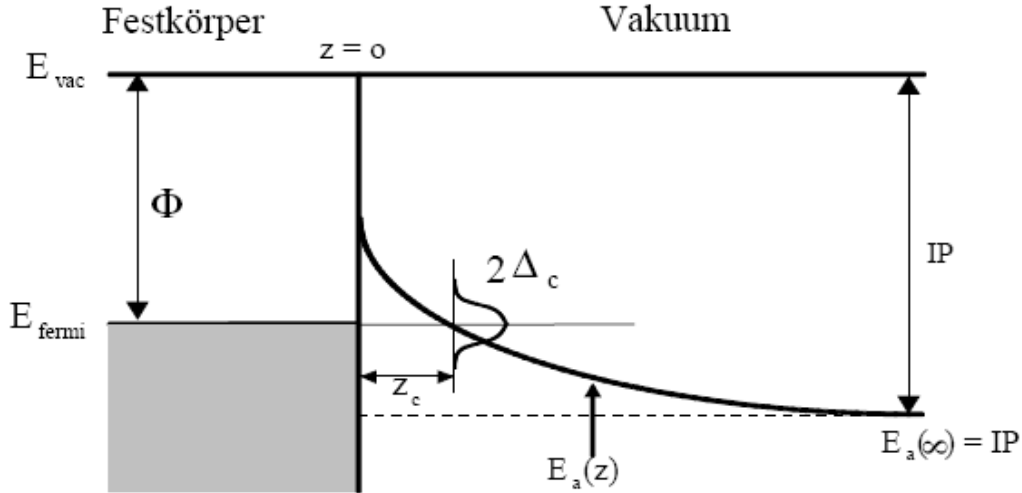


Bild 2.6 Das energetische Diagramm des Prozesses des Zerstäubens des Atoms von der Oberfläche des Metalls.

Bild 2.6 zeigt alle zu betrachtenden Energien. Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist durch das Betragsquadrat des Übergangsmatrixelements V_{ak} zwischen dem Atomzustand $|a\rangle$ und dem Metallzustand $|k\rangle$ gegeben:

$$V_{ak} = \langle k | V | a \rangle \quad Gl. 2.15$$

wo V das Wechselwirkungspotential ist. Das Atom im Zustand $|a\rangle$ hat durch diese Wechselwirkung eine gewisse Lebensdauer (die Möglichkeit des resonanten Übergangs). Die Abschätzung eines Ions mit den typischen Werten für die anfängliche Breite des Energieniveaus $\Delta_0 = 2\text{eV}$ und für die Geschwindigkeit des Teilchens von $v = 5 \cdot 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ in 5 \AA Entfernung von der Oberfläche [39] ergibt einen Wert für die Lebensdauer von 10^{-14} s . Die Lebensdauer in 30 \AA Entfernung von der Oberfläche beträgt bereits etwa 10^{-3} s . Gemäß der Unschärferelation bezüglich der Energie wird sich der Zustand mit der Energie E_a ausbreiten. Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist proportional zur Breite $2\Delta_c$ des Energieniveaus des Atoms. $2\Delta_c$ zeigt einen exponentiellen Abfall mit der Entfernung z von der Probe [39]. Die Bildladungseffekte spielen eine wesentliche Rolle für mittlere Entfernungen. Je näher das Ion der Oberfläche kommt, desto mehr spürt es das Potential dieser Bildladung und die zugehörige Potentialkurve wird dadurch energetisch abgesenkt. Dabei kann E_a über die Fermi-Energie des Festkörpers

angehoben werden und der energetische Zustand kann sich verbreitern. Das neutrale Teilchen wird im Vergleich dazu nicht abgesenkt.

Für Metalle mit $IP < \Phi$ werden alle gesputterten Teilchen ionisiert. Die Ionisationswahrscheinlichkeiten lassen sich schreiben als:

$$\alpha^+ \propto \exp\left(-\frac{IP - \Phi}{v}\right) \quad \text{und} \quad \alpha^- \propto \exp\left(-\frac{\Phi - A}{v}\right) \quad \text{Gl. 2.16}$$

3 Ioneninduzierte Elektronenemission

In der vorliegenden Arbeit werden die nachzuweisenden Teilchen als einfach positiv oder negativ geladene Ionen an einem Microchannelplate(MCP)-Detektor nachgewiesen (vgl. Kapitel 4.9). Es handelt sich hierbei um eine Anordnung vieler sogenannter Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). Die grundsätzliche Wirkungsweise eines solchen Detektors besteht aus zwei Schritten:

- 1) Auslösen von Elektronen aus einer Oberfläche, auf welche die nachzuweisenden Ionen mit einer vorgegebenen kinetischen Energie aufschlagen („Ioneninduzierte Elektronenemission“);
- 2) Vervielfachung der ausgelösten Elektronen durch Beschleunigung auf eine weitere Oberfläche, an welcher dann jeweils weitere Sekundärelektronen ausgelöst werden.

Die Gesamtverstärkung „*Gain*“ eines solchen Detektors ist definiert als die Zahl der pro nachzuweisendes Ion gebildeten Elektronen und gegeben durch:

$$G = \gamma_1 \cdot \gamma^p \quad \text{Gl. 3.1}$$

Hierbei ist γ_1 die Ausbeute der ioneninduzierten Elektronenemission (d.h. die mittlere Anzahl der pro auftreffendes Ion im Schritt 1) ausgelösten Elektronen), γ ist die Sekundärelektronenausbeute (d.h. die mittlere Anzahl der pro Elektron in Schritt 2) ausgelösten Sekundärelektronen), und p ist die Zahl der Sekundärelektronen-Vervielfachungszyklen.

Voraussetzung für eine Verstärkung ist $\gamma > 1$. Diese Ausbeute hängt von der Auftreffenergie der Elektronen auf die Wand des SEV ab und wird durch die am Detektor anliegende Beschleunigungsspannung U_{gain} bestimmt.

Entscheidender Prozess beim Teilchennachweis ist die ioneninduzierte Elektronenemission (Schritt 1)) und die damit zusammenhängende Größe γ_1 . Sie führt im Allgemeinen zu einer starken Abhängigkeit der Verstärkung G von der Masse der nachzuweisenden Ionen, ist jedoch praktisch unabhängig von U_{gain} . Wie sich später in dieser Arbeit zeigen wird (Kapitel 5.4), ist dieser Prozess insbesondere beim Nachweis molekularer Spezies von besonderem Interesse, so dass in diesem Abschnitt darauf eingegangen wird. Dafür wurde die Untersuchung am Beispiel gesputterter Metallcluster durchgeführt. Entscheidend dabei war die Möglichkeit der kontrollierten Variation der Größe der nachzuweisenden Molekülonen, ohne dabei die Chemie dieser Moleküle zu ändern.

Um besser die physikalischen Prozesse auf die MCP zu verstehen, sollen deshalb zunächst die Ion-Elektronen-Wechselwirkungen unter Ionenbeschuss auf die

Oberfläche betrachtet werden. Die Umwandlung von Ionen in Elektronen an der Channelplate ist hinsichtlich des Nachweises von Sekundärionen in einem Massenspektrometer von zentraler Bedeutung. Der zur Freisetzung primärer Elektronen führende Konversionsvorgang kann durch die so genannte Potentialemission oder eine kinetisch induzierte Elektronenemission ausgelöst werden.

3.1 Grundlage der Ioneninduzierten Elektronenemission

Bei der Wechselwirkung von Ionen mit Oberflächen kommt es neben einer Fülle anderer Prozesse (Zerstäubung, Desorption, Rückstreuung) auch zur Emission von Elektronen. Diese sogenannte Ioneninduzierte Elektronenemission ist für zahlreiche Anwendungen (Oberflächenphysik und -analytik, Plasma-Wand-Wechselwirkung in Fusionsexperimenten, Teilchendetektion, Gasentladungen, technische Plasmen, etc.) von großer Bedeutung. Die einzelnen Prozesse, die zur Emission von Elektronen führen, sind verantwortlich für die Möglichkeit die Sekundärteilchen zu detektieren.

Solche Prozesse charakterisieren die Ioneninduzierte mittlere Elektronenausbeute γ (die generierte Anzahl an Elektronen pro einfallenden Primärion):

$$\gamma = \frac{n_e}{n_p} \quad \text{Gl. 3.2}$$

Hier sind n_e die Zahl der emittierten Elektronen und n_p die Zahl der einfallenden Ionen. Typische Häufigkeitsverteilung von γ ist eine Poissonverteilung. Sie zeigt, mit welchen Wahrscheinlichkeiten eine bestimmte Anzahl der Elektronen unter einem Ionenbeschuss emittiert wird. Wenn die Wahrscheinlichkeit $W(n)$ gleich 0 ist, bedeutet dies, dass kein Elektron ($n = 0$) ausgelöst wird. Hier wird davon ausgegangen, dass diese Wahrscheinlichkeit klein ist. Im Bild 3.1 ist ein typisches Beispiel dieser Verteilung dargestellt. Die Nachweiswahrscheinlichkeit eines Ions und die Elektronenausbeute γ sind jeweils:

$$P = 1 - W(0) \quad \text{Gl. 3.3}$$

und

$$\gamma = \frac{\sum_n n \cdot W(n)}{\sum_n W(n)} = \sum_n n \cdot W(n) \quad \text{Gl. 3.4}$$

Hier wird $\sum_n W(n)$ auf 1 normiert.

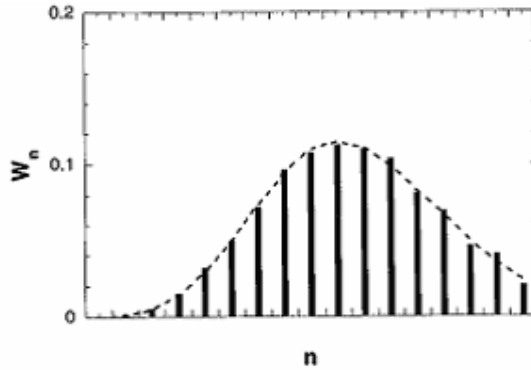


Bild 3.1: Typische Häufigkeitsverteilung der ausgelösten Elektronen.

Die emittierten Elektronen entstehen als Folge von zwei verschiedenen Prozessen:

- 1) Elektronenanregung des Festkörpers durch die kinetische Energie des einfallenden Ions und
- 2) Elektronenanregung des Festkörpers durch die potentielle Energie der auftreffenden Teilchen [55].

Treten beide Emissionen auf, beträgt die Gesamtelektronenausbeute γ :

$$\gamma = \gamma_k + \gamma_p \quad \text{Gl. 3.5}$$

wo γ_k die kinetische Elektronenausbeute und γ_p die potentielle Elektronenausbeute sind. Laut Baragiola [56] wird der Anteil der potentiellen Emission für Ionen mit Geschwindigkeiten größer als $\sim 10^5 \text{ ms}^{-1}$ gering. Er dominiert aber bei kleinen Auftreffgeschwindigkeiten, sofern die Potentialemission überhaupt möglich ist. Im nächsten Kapitelabschnitt werden zuerst die Modelle der potentiellen und dann der kinetischen Emission betrachtet.

3.1.1 Potentiell ioneninduzierte Elektronenemission

Die potentielle Emission der Elektronen unter Ionenbeschuss wurde im Jahre 1928 von Penning entdeckt [57]. Sie beruht auf Augereffekten, die bei der Rekombination eines Ions in einem Festkörper auftreten. Das erste Modell der Anregung der Elektronen stammt von Oliphant und Moon [58]. Eine Emission freier Elektronen ereignet sich nur, wenn das Ionisationspotential IP des einfallenden Ions mindestens doppelt so groß ist, wie die Austrittsarbeit des Targets Φ : $IP \geq 2\Phi$. Hier wird ein Elektron aus dem Leitungsband des Metalls bei seiner Annäherung an die Probenoberfläche in einen angeregten Resonanzzustand und dann in ein neutrales Atom im Grundzustand mit Energieübertrag zum Leitungsbandelektron der Probe überführt. Nach Shekhter [59] wird das Ion durch Tunnelübergang eines Targetelektrons direkt in ein neutrales Atom im Grundzustand überführt. Die bei diesem Neutralisationsvorgang

freigesetzte Energie kann dann über einen Augerprozess die Emission eines weiteren Elektrons aus der Festkörperoberfläche bewirken, was viel wahrscheinlicher als Photonenfreisetzung ist. Eine Beschreibung der verschiedenen Möglichkeiten für den Ablauf des Emissionsvorgangs findet sich in zusammenfassenden Darstellungen der Wechselwirkungsprozesse bei Ionenbeschuss von Festkörpern z.B. bei Yu, Kaminsky oder Dobretsov [2,60,61].

Eine quantitative Behandlung des für die Elektronenauslösung an Metallen wichtigen Prozesses der Auger-Neutralisation, bei der das Ion unmittelbar in ein neutrales Atom im Grundzustand übergeht, erfolgte durch Hagstrum [62]. Anhand des Potentialtopfmodells im Bild 3.2 für das System Ion-Metalloberfläche wird deutlich, dass Elektronenemission aufgrund von Auger-Neutralisation nur dann erfolgen kann, wenn die Bedingung $IP \geq 2\Phi$ erfüllt ist. In den späteren Arbeiten von Baragiola und Alonso (z.B. in [56,63]) wurde dieser Mechanismus erweitert.

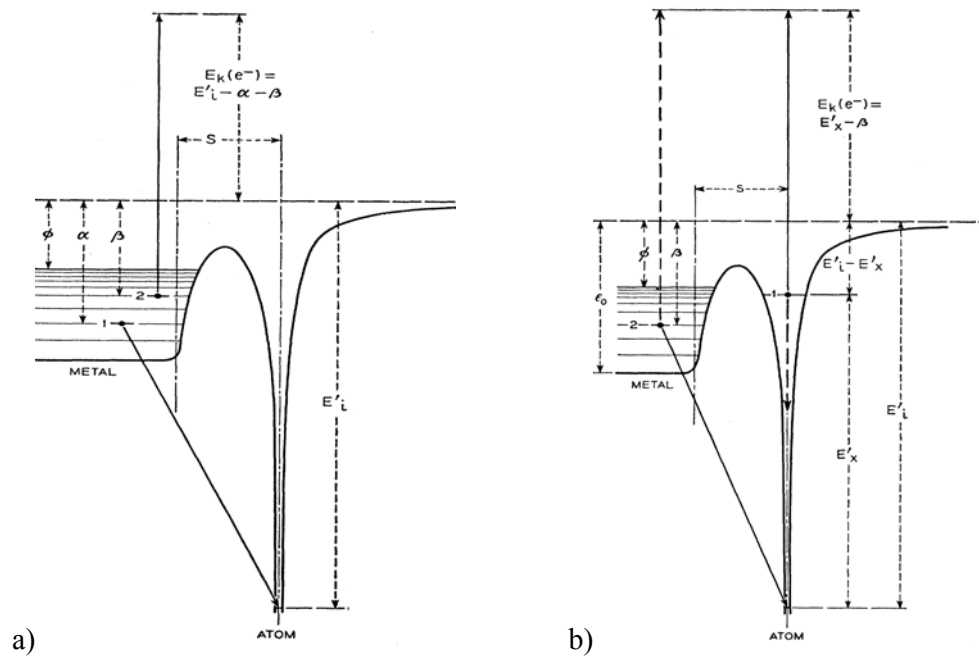


Bild 3.2 a) Schematische Darstellung der Auger-Neutralisation des Ions auf die Metalloberfläche: $E_k(e^-)$ ist die kinetische Energie des emittierten Elektrons. Die Grenzwerte liegen bei $E_k(e^-)_{\max} = E'_i - 2\phi$; $E_k(e^-)_{\min} = E'_i - 2\varepsilon_0$. Für die Elektronenemission muss die Bedingung $IP \geq 2\Phi$ erfüllt sein, b) Schematische Darstellung der Auger-Abregung des angeregten Atoms auf die Metalloberfläche.

Die Analyse der bestehenden Modellen, die auch schon in zahlreichen Übersichtsartikeln vorgenommen wurde (z.B. in [64-67]), führt zu weiteren Schlussfolgerungen:

- Potentialemission ist im Prinzip nur dann möglich, wenn $IP \geq 2\Phi$;

- γ_p ist in der Regel $\approx 10^{-1}$;
- Die Bedingung $IP < 2\Phi$ kann aber eventuell aufgeweicht werden, wenn Moleküle oder Cluster auf die Oberfläche treffen.

Eine der wichtigsten Aufgaben der TOF-Massenspektrometer ist die Detektion der komplexen organischen Moleküle, d.h. mit großer Atomanzahl, was man durch Benutzung der großen Metallcluster (z.B. In_n -Cluster) simulieren kann. Diese liefert eine herausragende Möglichkeit der kontrollierten Variation der Größe der nachzuweisenden Molekülionen, ohne dabei die Chemie dieser Moleküle zu ändern. Cluster können mit maximal für diese Apparatur möglicher kinetischer Energie von 14 keV auf dem Detektor auftreffen. Für Cluster mit $n > 50$ wird die Auftreffgeschwindigkeit im Bereich von weniger als 20 km/s liegen, was mit der Geschwindigkeitsschwelle für die kinetische Emission vergleichbar ist. Für den Nachweis solcher gesputterten Metallcluster spielt deshalb die potentielle Emission bei der Clusterdetektion eine wesentliche Rolle. Die Metallcluster haben einen niedrigen IP (für In_n $IP < 6$ eV [68]). Es ist schwierig die für die Erfüllung der Bedingung $IP \geq 2\Phi$ passenden Beschichtungsmaterialien für die Detektorenherstellung zu finden. Man kann sich aber vorstellen, dass durch eine im Molekül oder Cluster vorhandene Schwingungsenergie [69] auch solche Teilchen eine Potentiellemission auslösen, deren Ionisationsenergie allein hierzu nicht ausreicht. Bild 3.3 zeigt einen denkbaren Mechanismus für die potentielle Emission eines Elektrons aus einer Oberfläche, wenn sie mit angeregten positiven Clustern beschossen wird.

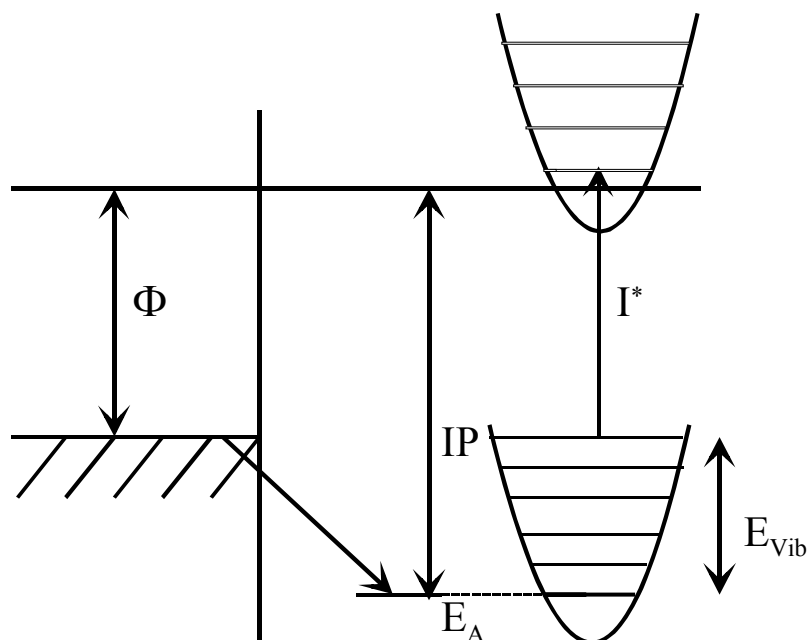


Bild 3.3: Mechanismus der Potentiellemission des Elektrons beim Beschuss mit angeregten Metallclustern.

Man sieht, dass eine Emission des Elektrons nur dann möglich ist, wenn (wie für Atome)

$$IP - \Phi > \Phi \quad \text{Gl. 3.6}$$

oder

$$IP - \Phi > IP - E_{vib} = I^* \quad \text{Gl. 3.7}$$

sind. Hier sind E_{vib} die Schwingungsenergie und I^* die Energie, die zur Ionisation von dem angeregten Zustand führt. Daraus folgt:

$$E_{vib} > \Phi \quad \text{Gl. 3.8}$$

Dies funktioniert nur für große Cluster, da nur diese mit $E_{vib} \approx \Phi$ lange genug stabil sind [69], um bis zum Detektor zu gelangen. Die Zerfallsrate eines solchen Clusters aus klassischer Kasselgleichung ist:

$$\nu \approx k \cdot \left[1 - \frac{E_{Diss}}{E_{vib}} \right]^{3n-6} \quad \text{Gl. 3.9}$$

Hierbei sind E_{Diss} die Dissoziationsenergie und $k \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Wenn $E_{Diss} \approx 1 \text{ eV}$, dann lässt sich die Lebensdauer τ von verschiedenen In_n -Clustergrößen berechnen. Für $n = 2$ beträgt $\tau \approx 10^{-13} \text{ s}$, für $n = 10$ ist $\tau \approx 10^{-10} \text{ s}$ und für $n = 30$ ergibt sich für $\tau \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ s}$. Daraus folgt, dass dieser Mechanismus für Teilchen ab einer Clustergrößen von 20 an Bedeutung gewinnt.

Ein anderer möglicher Mechanismus wäre die Elektronenpromotion durch Deformation des Clusters beim Zusammenstoß mit der Oberfläche [36,70,71]. Die Stoßenergie muss groß genug sein, um den kritischen Abstand zu unterschreiten. Damit muss es eine Energieschwelle geben, was man im Prinzip durch Herabsetzen der Auftreffenergie überprüfen könnte. Wie die Energieabhängigkeit oberhalb der Schwelle aussehen würde, ist ungeklärt.

3.1.2 Kinetisch Ioneninduzierte Elektronenemission

Bei höheren Ionenenergien ($>1 \text{ keV}$ [72]) tritt neben die Potentialemission ein zweiter Auslösemechanismus, der durch die Übertragung von kinetischer Energie der Beschußteilchen an Targetelektronen erfolgt. Die verschiedenen Theorien der sogenannten kinetischen Emission sind in einigen Literaturquellen dargestellt [55,61,70,72-75]. Das erste Model gehört zu Kapitza [76]. Hier führt ein Primärteilchenstoß zur lokalen Oberflächenaufheizung. Die heiße Oberflächeninsel löst einen Thermostrom der Elektronen aus (thermische Theorie). Aber die Rechnungen von Sommermeyer [77] haben gezeigt, dass eine nur kurzzeitig erhöhte Temperatur an der Oberfläche wegen dem für den Energieumtausch ungünstigen Massenverhältnis von

Ionen und Elektronen im Gitter $\frac{M_i}{m_e} \gg 1$ kaum Elektronengastemperatur erhöhen kann.

Diese Theorie wurde von Frenkel [78] und Avakjanz [79] weiter entwickelt, wobei angenommen wird, dass Elektronen bei starker Ionenabbremmung abgestreift werden. Selbst wenn alle nach dem Zusammenstoß abgestreiften Elektronen aus dem Metall austreten, werden die Werte von γ_k viel kleiner als die experimentellen Werte γ_k .

Zu einer guten Beschreibung der Messergebnisse von verschiedenen Autoren führen die Überlegungen von Parilis und Kischinevsky [80]. Anhand entsprechender Betrachtungen wird dabei zunächst gezeigt, dass ein effektiver Energieübertrag nur an die fest gebundenen Elektronen der Targetatome erfolgt, die dann aus dem Valenz- ins Leitungsband gehoben werden. Durch eine anschließende Loch-Elektron-Rekombination entstehen nach diesem Modell durch einen inneren Augerprozess energiereiche Elektronen im Leitungsband, die schließlich die Körper verlassen können. Die kinetische Emission setzt bei einem bestimmten Schwellwert v_0 für die Geschwindigkeit der Beschussionen ein. Der Wert von v_0 hängt nur wenig von der Ion-Target-Kombination ab und liegt für $\frac{1}{4} < \frac{z_1}{z_2} < 4$ (z_1, z_2 sind Ordnungszahl der

Beschussteilchen bzw. des Targetmaterials) zwischen 5-15 km/s. Diese Grenzgeschwindigkeit wird durch Extrapolation des linearen Verlaufes bestimmt [81]. Im Energiebereich von einigen keV beschreibt diese Theorie die experimentellen Beobachtungen (z.B. [82]), die im Bild 3.4 für Germanium dargestellt sind, ziemlich gut.

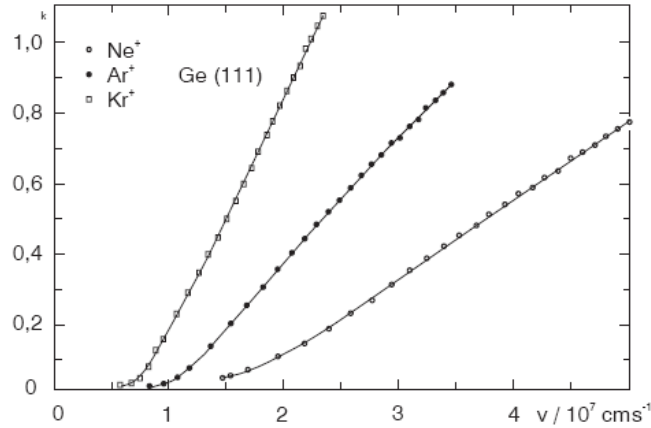


Bild 3.4: Kinetisch ioneninduzierte Elektronenausbeute von Ge(111) in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit v der Beschussionen [82].

Ein Abweichen vom linearen Verlauf zu niedrigeren Elektronenausbeuten im extrem hohen Geschwindigkeitsbereich (typischerweise im Bereich von einiger 10^7 cm/s) hat Sternglass [75] vorhersagt. Diese Vorhersage wurde von vielen Arbeitsgruppen experimentell bestätigt [9,70,75,83]. Wegen der höheren Eindringtiefe

der Ionen entstehen die Elektronen in immer größerer Entfernung zur Oberfläche, so dass ein immer kleinerer Anteil den Festkörper verlassen kann.

Das Modell, das auf Messergebnissen für Argonionenbeschuss eines Mo-Targets von Arifov und Rakhimov [84] gefittet worden ist, sagt die γ -Abhängigkeit von "straight line threshold velocity" v_0 in drei verschiedenen Bereiche wie folgt vorher:

1. $\gamma \propto v^4$ für Geschwindigkeit kleiner als v_0 ,
2. $\gamma \propto v^2$ für Geschwindigkeit im Bereich von v_0 ,
3. $\gamma \propto v$ für Geschwindigkeit größer als v_0 .

Eine unmittelbare Bestätigung für das Auftreten einer solchen Einsatzenergie für die kinetische Emission liefern Untersuchungen zur Elektronenauslösung beim Beschuss mit energiereichen, nicht angeregten Neutralteilchen, für die Potentialemission auszuschließen ist. Die dabei ermittelten Schwellenenergien liegen in guter Übereinstimmung mit der Theorie bei Beschussenergien E_0 zwischen 500 und 1000 eV [85,86].

Die meisten vorhandenen und diskutierten Modelle können die kinetisch Ioneninduzierte Elektronenemission im Bereich kleiner Geschwindigkeiten nicht erklären. Die Elektronenemission im Schwellenenergiebereich wird heutzutage durch Elektronpromotion in energiereichen Atom-Atom-Stößen beschrieben [36,70,71]. Das Frei-Elektronen-Modell sagt eine Schwellengeschwindigkeit v_{th} vorher, unter der keine kinetisch induzierte Elektronenemission stattfinden sollte:

$$v_{th} = \frac{1}{2} v_{Fermi} \left[\sqrt{\left(1 + \frac{\Phi}{E_{Fermi}} \right)} - 1 \right] \quad Gl. 3.10$$

Hierbei sind v_{Fermi} und E_{Fermi} Fermigeschwindigkeit und -energie.

4 Aufbau des Experiments

4.1 Apparativer Gesamtaufbau

Für die experimentellen Untersuchungen wie zur dreidimensional-hochaufgelöste Oberflächenanalytik als auch zum Photoionisationsverhalten komplexer gesputterter Moleküle wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit eine neue TOF-Apparatur aufgebaut. Ihr Gesamtaufbau ist im Bild 4.1 schematisch dargestellt. Sie besteht aus drei verschiedenen Hauptkomponenten:

1. das Ultra-Hoch-Vakuumsystem,
2. das Excimerlaser-System und
3. die Experimentsteuerung

Die heizbare Edelstahlapparatur besteht aus einer Analysekammer mit Flugzeitmassenspektrometer und einer Präparationskammer, die voneinander durch die Ventile abtrennbar sind. Der Probenhalter befindet sich in einer taucherhelmförmigen Analysekammer, deren zentraler Teil eine Kugel mit einem Innendurchmesser von 205 mm ist. In der Analysekammer sind auf insgesamt 18 Flanschen der Ga⁺- und Edelgasionenkanonen, die Elektronenkanone, der Probenmanipulator, das Flugzeitmassenspektrometer, der MCP- und der VUV- Detektor, die Ionengetterpumpe, die Vakuummessröhre sowie die zwei Aufsichtfenster und die Linse für die Laserstrahlfokussierung aufgeschraubt.

Als Präparationskammer dient ein aus Edelstahl gebauter Zylinder mit 14 Flanschen mit zwei Fenstern, Schleusekammer, Quadropolmassenspektrometer, Turbopumpe, Vakuummessröhre, Transferstab und Titansublimationspumpe.

Die Probe wird zunächst über eine Probenschleuse in die Präparationskammer eingebracht und kann dann in die Analysekammer transferiert werden. Die Probenoberfläche wird entweder mit Edelgas (Ar⁺, Xe⁺)- oder Flüssigmetall (Ga⁺, Au⁺, Bi⁺)-Ionen aus zwei verschiedenen Ionenkanonen gepulst beschossen. Durch Zerstäubung werden Neutralteilchen aus der Oberfläche ausgelöst und von einem gepulsten, dicht über der Probe fokussierten Laserstrahl nachionisiert. Die nachionisierten Teilchen werden durch ein elektrisches Feld von der Probe weg beschleunigt. Dann durchqueren sie das TOF-Massenspektrometer (*time of flight* - MS) und gelangen nach Passieren des Reflektors auf die Microchannelplates(MCP). Hier lösen sie in der zeitlichen Folge ihres Eintreffens Strompulse aus, welche am Rechner registriert werden. Alle Teilchen werden durch dieselben Spannungen beschleunigt bzw. verzögert. Deshalb treffen die leichteren Teilchen aufgrund ihrer höheren Geschwindigkeit vor den schweren am MCP ein. Die digitalisierten Daten werden mit

Hilfe eines Computers eingelesen. Der gepulste Ionenbeschuss, der Laserpuls und der Extraktionspuls werden durch einen Timer gesteuert.

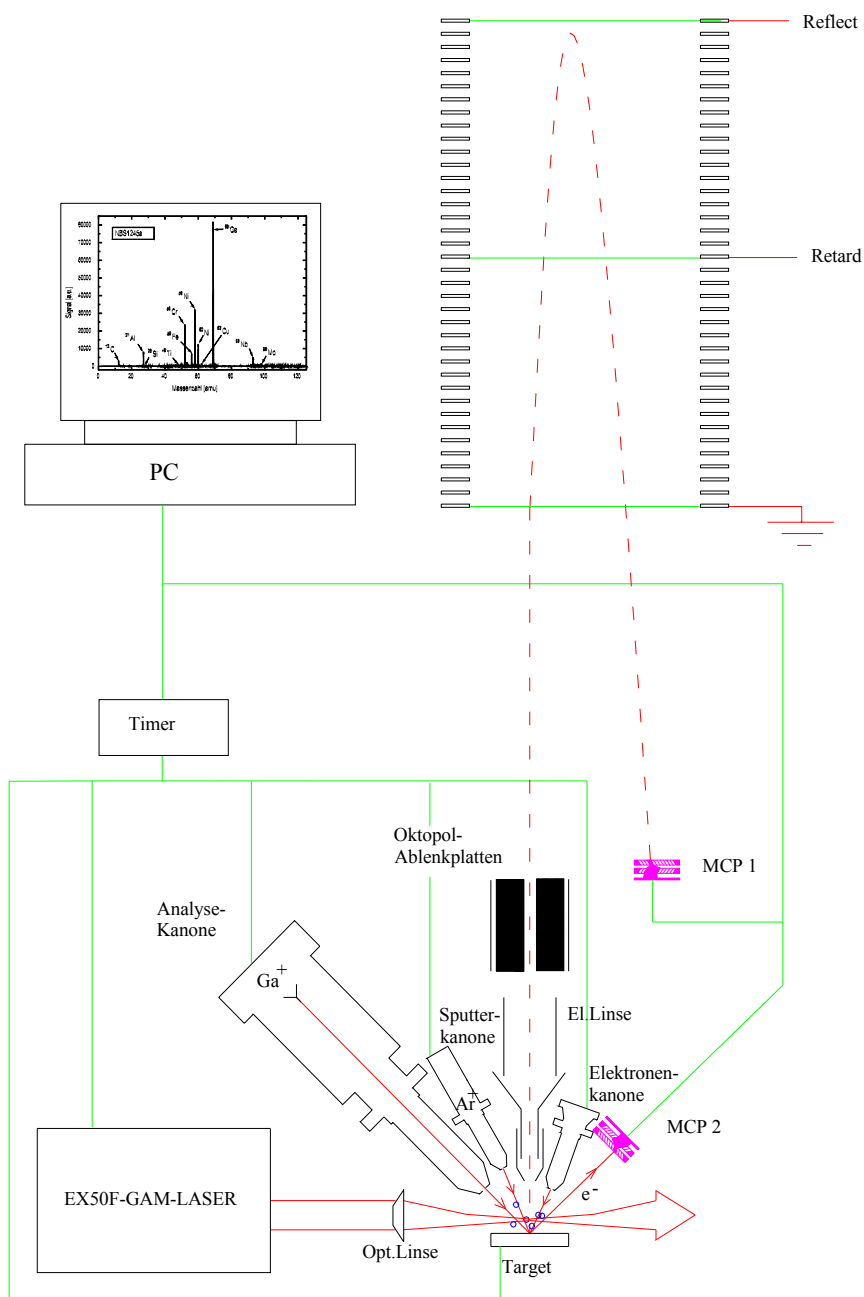


Bild 4.1: Schematische Darstellung des experimentellen Gesamtaufbaus der verwendeten UHV-Apparatur.

4.2 Ultra-Hoch-Vakuumsystem

Ein Ultrahochvakuum ($\sim 10^{-9}$ mbar) wird durch verschiedene Pumpen erreicht. Schematischer Aufbau des Pumpstands ist auf Bild 4.2 dargestellt.

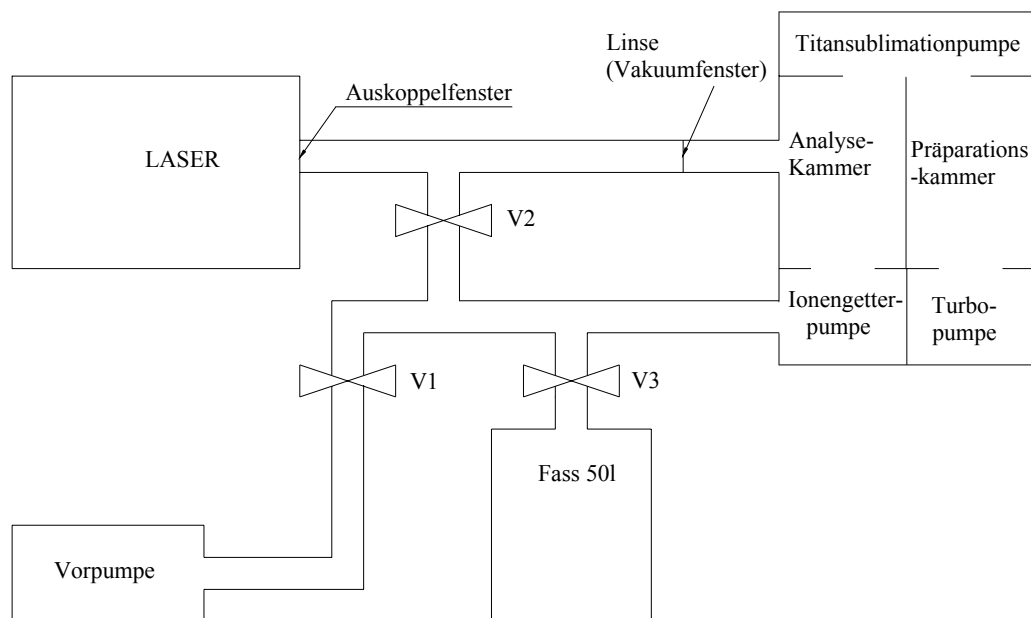


Bild 4.2: Schematischer Aufbau des Pumpstands.

Der Pumpstand, der aus einer Drehschieberpumpe (*Trivac Typ D16A*) zusammen mit einer Turbomolekularpumpe (*Leybold Turbovac 340 M*) mit einem Saugvermögen von 270 l/s für N_2 besteht, erzeugt einen typischen Druck bis $3 \cdot 10^{-9}$ mbar in beiden Kammer und im Flugzeitrohr. Mit Hilfe der Turbomolekularpumpe wird auch die Sputterionenkanone differentiell gepumpt. Das direkt an der Analyse-kammer eingebaute vibrationsfreie Ionengetterpumpe von *Varian* mit einem Saugvermögen von 300 l/s verbessert den Druck in der Analyse-kammer bis $8 \cdot 10^{-10}$ mbar, wenn beide Kammern voneinander abgetrennt sind. Während der Aufnahme von Elektronen- oder Ionenbildern der Probenoberfläche bzw. bei einer Tiefenprofilakquisition sind in diesem schwingungsarmen Betrieb Turbomolekularpumpe und Drehschieberpumpe ausgeschaltet. Die selten benutzte Titansublimationspumpe ermöglicht den Druck in beiden Kammern bis $5 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Zur schwingungsdämpfenden Lagerung der Apparatur befindet sich die Drehschieberpumpe in großem Abstand zur gesamten Anlage. Als Vorballon zwischen dieser Pumpe und der Turbomolekularpumpe dient ein Fass mit einem Volumen von 50l. Während einer Messung, die empfindlich auf Schwingungen der Apparatur reagiert und so zum Teil verfälschte Ergebnisse liefern kann, werden die Drehschieberpumpe abgeschaltet, das Ventil V1 geschlossen und das Ventil V3 geöffnet. In diesem Behälter

herrscht ein Druck im Bereich von etwa 10^{-3} mbar, was zur einen einwandfreien zweistündigen Lauf der Turbopumpe führt. Zusätzlich muss man für das VUV-Laserstrahl die Strahldurchführung abpumpen. Es ist mit Hilfe des Ventils V2 realisiert. Bei offenem V2 wird die Strahlengangrohr bis die optische Linse, die gleichzeitig als das Einkoppelfenster dient, evakuiert.

4.3 Probenhalteraufbau

Für die hier durchgeführten Messungen wurden einige identische Probenhalter eingebaut. Die zu untersuchende Probe mit den maximalen Abmessungen 15mm*15mm*0.6mm wird entweder eingeschraubt oder eingeklebt. Vor dem Einbringen des Targets in das UHV- System wird dieses in der Regel in einem Ultraschallbad mit Isopraponol gereinigt. Innerhalb der Analysekommer erfolgte die weitere Reinigung der Proben durch einen kontinuierlichen Ionenbeschuss vor den jeweiligen Messreihen. Der Probenhalter wird in einem Kupferblock eingesetzt, der in einen $XYZ\Phi$ - Manipulator der Firma *Kore Technology Limited* installiert ist. Damit kann man die Probe in drei zueinander orthogonale Richtungen verschieben und um eine vertikale Achse drehen.

Zum schnellen Transfer der Probe in die Analysekommer dient eine Probenschleuse. Der Probenhalter mit präparierter Probe wird unter Atmosphärendruck in der Probenschleuse auf dem ersten Transferstab befestigt. Die Schleuse ist ein kleiner Rezipient, der mit Hilfe einer Sorptionspumpe bis zu einem Druck von $1.3 \cdot 10^{-3}$ mbar evakuiert werden kann. Während eines Probentransfers bleiben die Plattenventile zwischen der Analyse- und Präparationskommer geschlossen. Damit werden beide Kammern getrennt gepumpt. Bei evakuierter Schleusenkommer wird zunächst das Plattenventil zwischen der Schleusen- und Präparationskommer geöffnet, damit gleicht sich der Druck in beiden Kammern auf etwa 10^{-6} mbar aus. Dann wird der Probenhalter in die Präparationskommer eingebracht und in den Kupferblock eingeschoben. Nachdem der Probehalter in der Präparationskommer ist, schließt man das Plattenventil wieder. Wenn die Probe aus reinem Metall besteht und gut vorgereinigt ist, erreicht der Druck hier in etwa 20 min fast den ursprünglichen Wert. Durch das geöffnete Plattenventil wird der Probenhalter mit Hilfe des anderen Transferstabs mit der magnetischen Kopplung in den Kupferblock eingesteckt.

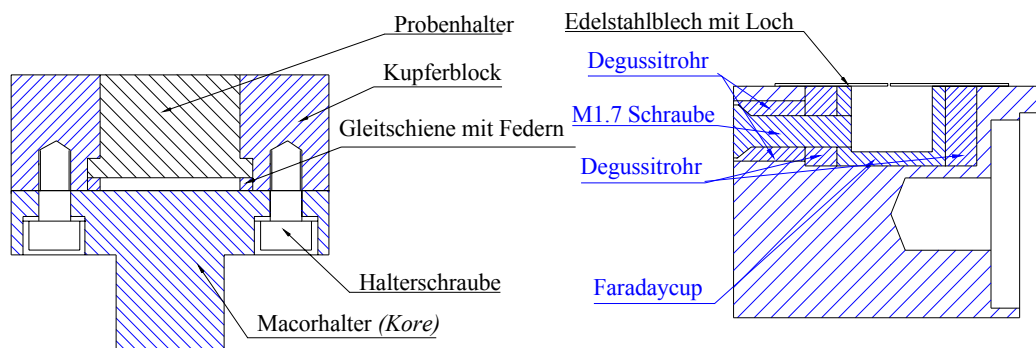


Bild 4.3: Schnitt durch den Kupferblock und den Probenhalter.

Der Probenhalter muss so konstruiert werden (Bild 4.3), dass die effiziente Temperaturerhöhung oder –Verminderung der Probe mit möglichst guter Wärmeübertragung von Kupferblock zum Probenhalter ermöglicht wird. Deshalb ist es wichtig, dass die Kontaktflächen zwischen Kupferblock und Probenhalter möglichst dicht an einander liegen. Der Kupferblock wurde dafür mit zwei Gleitschienen aus Kupfer und zwei Edelstahlfedern ausgerüstet. Der Probenhalter wurde aus Kupfer-Vollmaterial mit den Abmessungen 2 cm*2 cm*1,5 cm gefräst. Die an Luft blank polierte Oberfläche von Kupfer (gilt auch für andere Metalle) kann auf einer gleich so gut polierten Kupferoberfläche unter UHV- Bedingungen nicht gleiten, sondern klemmt fest zusammen. Dieses sogenannte Kaltverschweißen macht den Proben transfer unmöglich. Deshalb wurde der Probenhalter nachträglich vernickelt. Um den Primärionenstrahl ausrichten und vermessen zu können, wurde ein Faradaycup realisiert, in welchem der Ionenstrahl unter 45° durch ein Loch ($\varnothing 350 \mu\text{m}$) in einem Edelstahlblech (Dicke 100 μm) in die Edelstahlwanne trifft und über eine Befestigungsschraube und Stromleitung außerhalb der Analyse kammer gemessen wird. Aufgrund des Einfallswinkels und der Dicke des Edelstahlblechs beträgt die tatsächliche Eintrittsöffnungsfläche aus einfachen geometrischen Überlegungen [87] etwa 0,1 mm². Der Faradaycup ist seitlich über einen Degussitrohr, unten über eine Kaptonfolie und oben durch 0.5 mm-Abstand bis zum Edelstahlblech isoliert. Die Degussitrohre mit einem Loch und einer Senkung für M1.7-Schraube wurden in der Optikwerkstatt (Campus Essen) gefertigt.

Der heizbare und kühlbare Probenhalter hat folgende Eigenschaften:

- Der Probenhalter besteht aus elektrisch leitendem Material, da das Potential der Probe schnell und präzise variiert werden soll;
- Es ist eine Temperatur von -100 °C bis 100 °C erreichbar (vgl. Abschnitte 4.3.1 und 4.3.2);
- Die Probentemperatur wird außerhalb des Rezipienten angezeigt.
- Ein „Faradaycup“ ermöglicht die Untersuchung des Primärteilchenstrahls.

4.3.1 Kühlungssystem

Die Apparatur wurde zunächst zur Kühlung der Probe, unter Berücksichtigung der Probleme, wie z.B. Wärmekopplung und elektrische Isolation, aus einzelnen zum Teil selbst hergestellten Bauteilen zusammengesetzt. Bild 4.4 zeigt den schematischen Aufbau des Kühlungssystems.

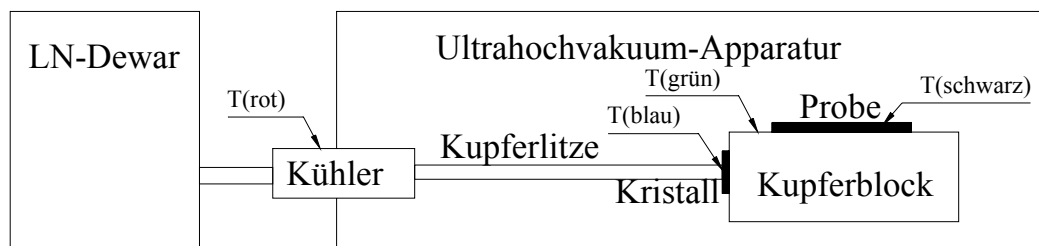


Bild 4.4: Schematischer Aufbau des Kühlungssystems der Probe.

Das Problem, eine gute Wärmekopplung bei gleichzeitiger elektrischer Isolation zu erzielen, wurde mit Hilfe eines Saphirkristalls gelöst. Dieser wurde dazu zwischen der durch flüssigen Stickstoff gekühlten Kupferlitze und dem davon elektrisch zu isolierenden Probenhalter angebracht. Somit ist es möglich, die zu untersuchende Probe auf ein relativ hohes elektrostatisches Potential bis etwa 10 kV gegenüber der geerdeten Rezipientenwand zu legen.

Zur Bereitstellung des flüssigen Stickstoffs, wurde ein Nachfüllsystem eingerichtet. Es besteht aus einem 25 Liter- Dewargefäß sowie der zugehörigen Entnahmeverrichtung. Mit ihr ist es möglich, den Stickstoff gezielt zu dosieren und zur Probenkühlung bereitzustellen. Damit es möglich ist, während eines Experiments den Temperaturverlauf zu verfolgen, wurde eine elektrische UHV- Durchführung für Thermoelemente an die Apparatur angebracht.

Die direkte Messung der Temperatur der Probe ist wegen der oben bereits erwähnten nötigen elektrischen Isolation der Probe von ihrer Halterung nicht möglich. Deshalb ist es nötig, vor Beginn der eigentlichen experimentellen Untersuchungen, z.B. an organischen Molekülen wie Tryptophan, Referenzmessungen durchzuführen. Um später von der Temperatur der Probenhalterung auf die Temperatur der Probe schließen zu können, wurden zunächst an beide und an Kühler und Saphirkristall 4 Temperaturmessfühler angebracht. Zur Temperaturmessung werden Thermoelemente aus Chromel-Alumel benutzt, die an den jeweiligen Stellen befestigt sind. Die Pfeile mit *T(farbig)* auf Bild 4.4 zeigen jeweilige Temperaturmesspunkte. Die Thermodrähte werden bis zur Vakuumdurchführung geführt, womit außerhalb der UHV-Apparatur die Thermospannung gemessen wird. Zur Thermospannung-Temperatur-Konvertierung wird der Thermocoupleregler RS206-3750 benutzt. Das Gerät wandelt die Thermospannung in eine Temperatur und zeigt diese an.

Das Bild 4.5 stellt den Temperaturverlauf von Probe sowie Probenhalterung dar. Es zeigt die Temperaturverläufe von Probe und Probenhalterung. In einem Zeitraum von etwa 3 Stunden wurde es möglich, die Temperatur der Probenhalterung um ca. 110°C abzusenken. Die Probe konnte somit im gleichen Zeitraum um etwa 90°C abgekühlt werden. Die Differenz zwischen den beiden Graphen, hat ihre Ursache in der verminderten Wärmeleitfähigkeit zwischen Halterung und Probe. Die tiefste Probentemperatur betrug -62 °C.

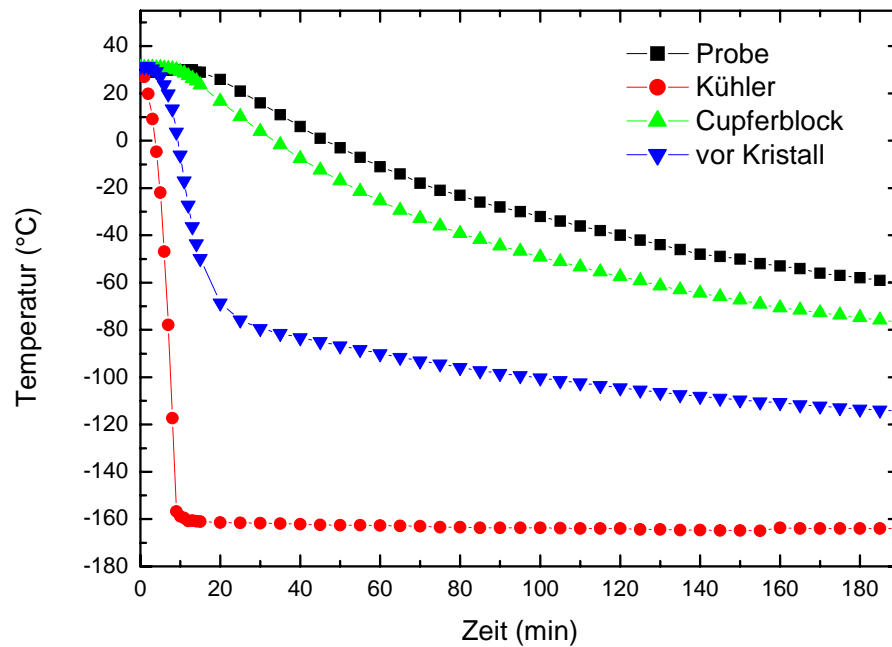


Bild 4.5: Temperaturveränderung von Probe und Probenhalterung.

Man kann annehmen, dass sich das Kühlungssystem im Bild 4.4 nach 3 Stunden ungefähr in thermischem Gleichgewicht befindet:

$$\lambda_1 (T_{\text{blau}} - T_{\text{rot}}) = \lambda_2 (T_{\text{grün}} - T_{\text{blau}}) = \lambda_3 (T_{\text{schwarz}} - T_{\text{grün}}) \quad \text{Gl. 4.1}$$

Hierbei sind T_{farbig} jeweilige Temperaturen aus Bild 4.5 für Kühler, Saphirkristall, Kupferblock und Probe, λ_1 , λ_2 , und λ_3 Wärmeleitvermögen für Übergänge Kühler-Saphirkristall, Saphirkristall-Kupferblock und Kupferblock-Probe. Die Temperaturendifferenzen sind:

$$T_{\text{blau}} - T_{\text{rot}} = 50K \quad T_{\text{grün}} - T_{\text{blau}} = 40K \quad T_{\text{schwarz}} - T_{\text{grün}} = 17K \quad \text{Gl. 4.2}$$

Daraus folgt:

$$\lambda_2/\lambda_1 = 1.25 \qquad \text{und} \qquad \lambda_2/\lambda_3 = 0.425 \qquad \text{Gl. 4.3}$$

Das bedeutet, dass die Kupferlitze die Wärme schlechter als der Saphirkristall leitet und der Wärmeübertrag von Kupferblock-Probe etwa doppelt so gut ist, wie über den Saphirkristall.

Gleichzeitig wurde auch die Veränderung des Vakuumdrucks durch die erwartete Cryo-Pumpwirkung der gekühlten Probenhalterung beobachtet. In ersten zwanzig Minuten verbessert sich der Druck um den Faktor 2, in den nächsten 3 Stunden um einen weiteren Faktor 2. Somit ist es möglich komplexe organische Moleküle auf der Oberfläche einzufrieren und den Dampfdruck, welcher bei Raumtemperatur zu groß ist, stark zu minimieren.

4.3.2 Heizungssystem

Für einige Messungen ist eine Probenausheizung notwendig [88,89]. Die Wolfram-Heizwendel, die direkt vor dem Saphirkristall um die Kupferlitze umgewickelt wurde, dient als Heizvorrichtung. Als Stromleitung (24 V, 250 W) dienen zwei isolierte Kupferdrähte, an welche die Glühwendel mit Edelstahlmuttern geklemmt ist. An der Kupferleitung ist ein Thermoelement aus Chromel-Alumel zur Temperaturmessung befestigt. Durch diesen Aufbau lässt sich die Temperatur um 75°C erhöhen.

4.4 Analyse-Ionenkanone

Wichtige Auswahlkriterien für Analyse-Ionenkanone sind: Ionenart, erreichbare Energien und Ströme, laterale Auflösung und Reinheit des Strahls. Flüssigmetall-Ionenquellen (LMIS – **L**iquid **M**etal **I**on **S**ource) liefern bei kleinen Strahldurchmessern unterhalb von 1 μm die höchsten Stromdichten [Le88] und sind für hochaufgelöste Oberflächenanalytik hervorragend geeignet, weil die die beste Fokussierung des Primärionenstrahls ermöglichen.

4.4.1 Prinzipieller Aufbau und Betriebsparametern der LMIG-Ionenkanone

Für die hier durchgeführten Messungen wurde eine Flüssigmetall- Ionenkanone (*IOG 25 Gallium Liquid Metal Ion Gun, Ionoptika Limited, Southampton, UK*) verwendet. Die isotonenfreie Ga^{+}_{69} -Ionen haben die Startenergie im Bereich zwischen 10 und 25 keV. Der prinzipielle Aufbau dieser Ionenkanone ist im Bild 4.6 dargestellt.

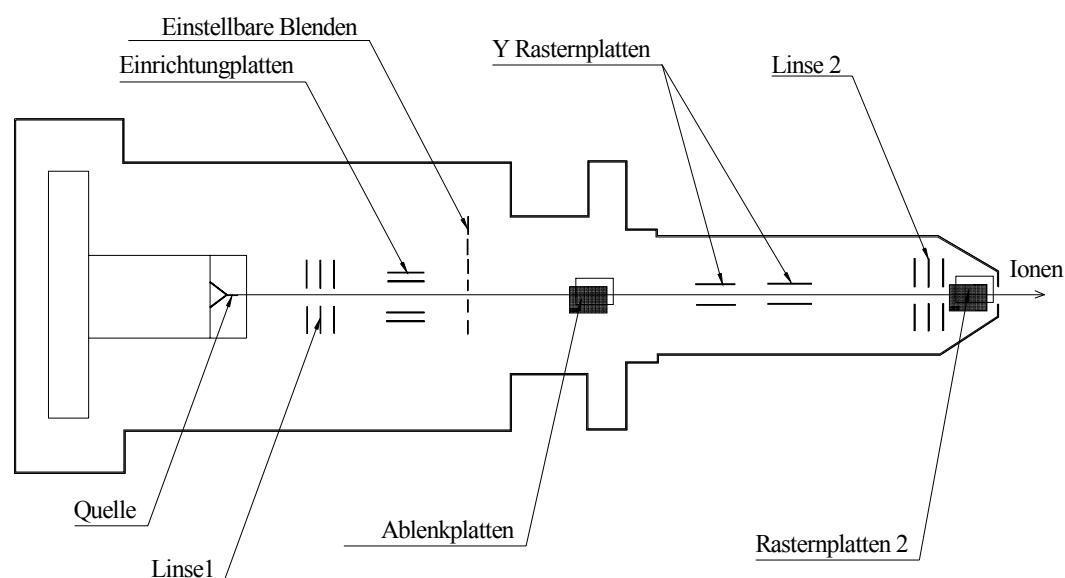


Bild 4.6: Prinzipieller Aufbau der LMIG.

Als Quelle solcher Ionen dient eine dünne Metallspitze mit Krümmungsradius von ca. 5 μm (*FEI Company, Hillsboro, OR, USA*). Flüssiges Gallium, womit diese Spitze bedeckt ist, fließt aus dem spiralförmigen Reservoir auf die Nadelwände zur Spitze (Bild 4.7). Gegenüber befindet sich die Extraktionselektrode mit runder Öffnung. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes werden die Ionen durch Feldemission aus der Metalloberfläche extrahiert. Ga^{+} -Ionen werden von der Spitze weggezogen, wenn das elektrische Feld ungefähr $2 \cdot 10^8 \text{ V/cm}$ beträgt [30]. Solche Felder können auf der Spitze mit dem kleinen Krümmungsradius entstehen.

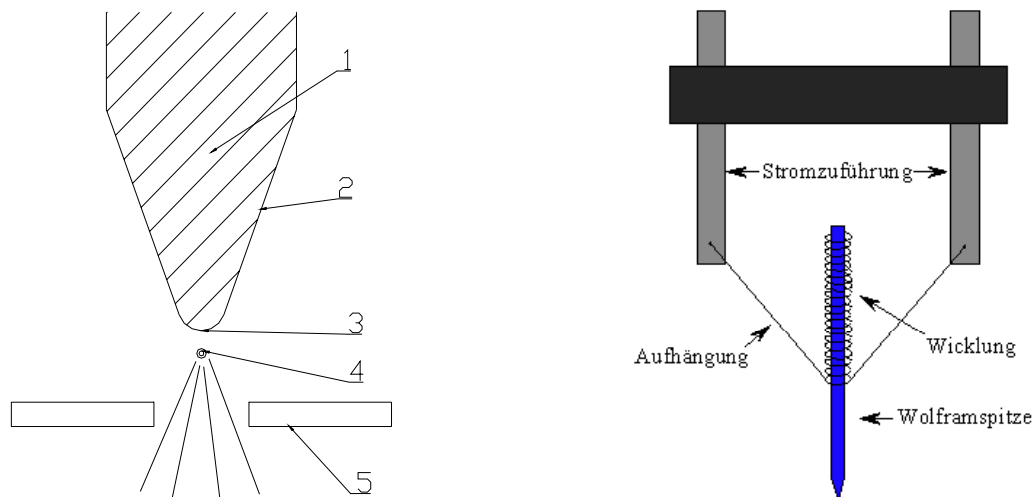


Bild 4.7: Extraktion der Ionen von der Spitze: 1. Nadel, 2. Flüssiges Metall, 3. Tylorconus, 4. Leuchtpunkt, 5. Extraktionselektrode.

Der entstehende Extraktionsstrom, der im Bereich von 0 bis etwa $350\ \mu\text{A}$ gemessen werden kann und $2\text{--}3\ \mu\text{A}$ für gängigen sparsamen Betrieb beträgt, wird direkt auf der Extraktionselektrode gemessen und auf dem Kontrolldisplay dargestellt. Der tatsächlich auf dem Target gemessene Strom liegt im Bereich bis $100\ \text{nA}$.

Die Fokussierung des Ionenstrahls wird mittels elektrostatischer Linsen 1 und 2 vorgenommen. Hier werden die Ionen mit einer Energie von $25\ \text{keV}$ auf einen Strahldurchmesser von minimal $100\ \text{nm}$ fokussiert. Die erreichbaren Ionendichten liegen in einem Bereich von $5\text{--}10\ \text{A}/\text{cm}^2$. Mit Hilfe der Einrichtungsplatten (*Beam Alignment Plates*) wird der Strahl parallel versetzt und in die optische Achse gebracht.

In der Ionenkanone gibt es 5 Blenden mit einem Durchmesser von $10\ \mu\text{m}$ bis $1\ \text{mm}$ zum Ionenstrahlabschneiden. Damit wird die Ionenstromstärke über den Fokusedurchmesser definiert. Das Bild 4.8 zeigt die Abhängigkeit der Strahldurchmesser von der Ionenstromstärke laut Herstellerangaben. Die tatsächliche Halbwertsbreite des fokussierten Ionenstrahls z.B. über die größten $1\ \text{mm}$ -Blenden beträgt $6,9\ \mu\text{m}$. Das Strahlprofil wurde durch Differenzieren des Verlaufs der Kante eines Sputterkraters ermittelt, welcher mit größter Blende und fokussiertem Ionenstrahl mit einer Primärionenenergie von $25\ \text{keV}$ erzeugt wurde [90].

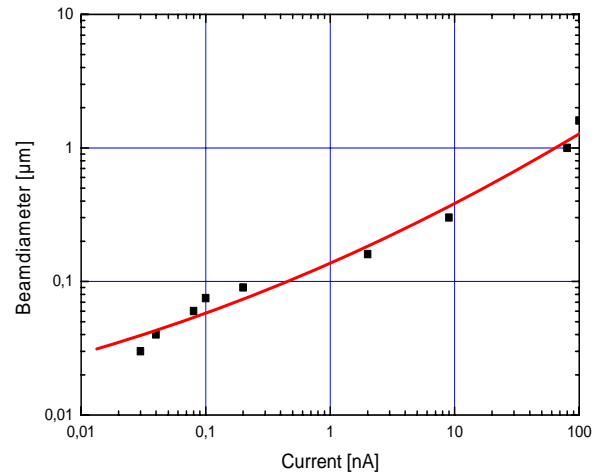


Bild 4.8: Ga^+ -Strahldurchmesser in Abhängigkeit von der Ionenstromstärke [91].

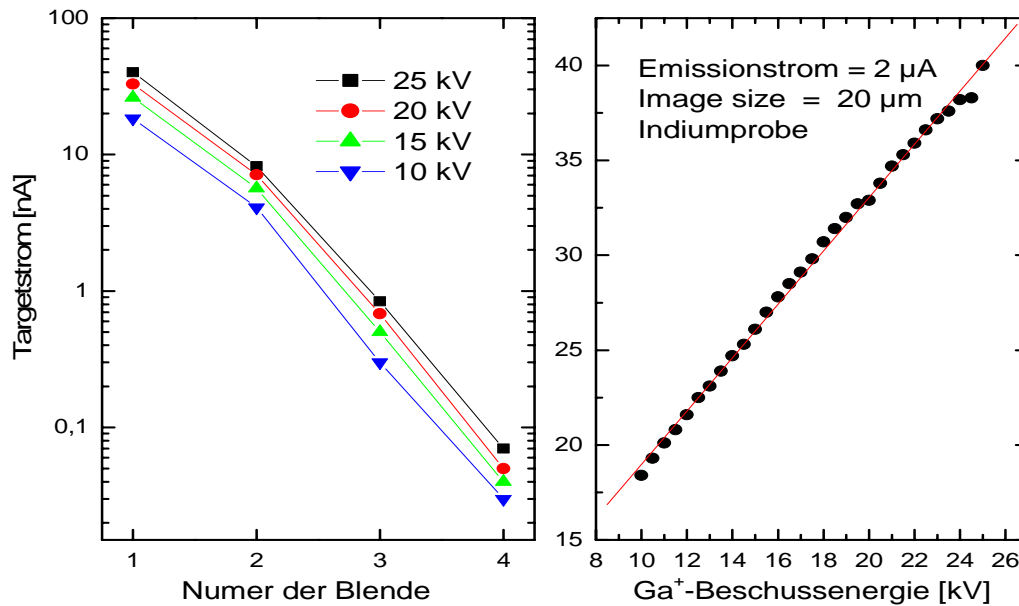


Bild 4.9: Gemessene Ionenstrom als Funktion sowohl der Blendengröße als auch der Beschussenergie.

Bild 4.9 zeigt der gemessenen Targetstrom der Ga^+ -Ionen in Abhängigkeit sowohl von der Blendeneinstellung als auch von der Beschussenergie. Die Stromstärke nimmt mit Verkleinerung der Blendendurchmesser ab. Je kleiner die Öffnung ist, desto weniger Ionen werden durch die Blende beschleunigt. Den Abfall des Targetstroms mit der Verkleinerung der Beschussenergie kann man damit erklären, dass dieser durch die Raumladung während seines Fluges begrenzt ist [30]:

$$I = 1,59 \left(\frac{e}{m} \right)^{1/2} \cdot U^{3/2} \cdot k \quad \text{Gl. 4.4}$$

Hierbei sind e Ionenladung, m Ionenmasse, U Extraktionsenergie der Ionen und k Geometrikoeffizient. Bei Erhöhung der Beschussenergie von 10 bis 25 keV bedeutet dies, dass sich I um den Faktor $2,5^{1,5} \approx 4$ ändern muss. Tatsächlich ist der Faktor nur etwas größer als 2. Ein zusätzlicher Faktor entsteht, weil wegen des Ionenabstoßes bei Energieverkleinerung immer mehr Ionen außerhalb der Öffnung in die Blende treffen.

Zur Strahlrasterung dienen X- und Y- Rasterplatten. Der Rasterbereich lässt sich einstellen von 'spot' (Beschuss der Probe ohne Rastern des Ionenstrahls; die Spotgröße ist allein durch die Fokussierung und damit durch das Strahlprofil gegeben) bis zu einer Fläche von 6*6 mm² im 15 keV-Betrieb bei einem Arbeitsabstand von 30 mm zwischen der Austrittsöffnung der Ionenquelle und der Probe.

4.4.2 Betriebsarten der LMIG-Ionenkanone

Die Fokussierung des Ionenstrahls ist in zwei Betriebsarten möglich. Die beiden Betriebsarten sind in Bild 4.10 dargestellt. Der erste Modus ist der sogenannte „Crossover Mode“. Er ermöglicht maximalen Strom auf der Analyseprobe. Die Linse 1 bildet den Ionenstrahl in die optische Fläche der Linse 2 so ab, dass die Blende das Ionenbündel nicht abschneiden kann. Damit sammelt sich der ganze Strom im Linsenfokus auf der Probe. Im „Collimated Mode“ passiert das Ionenbündel die Blende nicht komplett. Hier formiert die Linse 1 den parallelen Strahl, den man mit eingestellter Blende verkleinern kann. Dadurch kommt nur ein schmales Paket der Ionen zur Linse 2 und lässt sich auf der Probe effektiver fokussieren. In dieser Arbeit wird die „Crossover Mode“ für Sputteranalyse und die „Collimated Mode“ für hochaufgelösten Oberflächenanalytik benutzt.

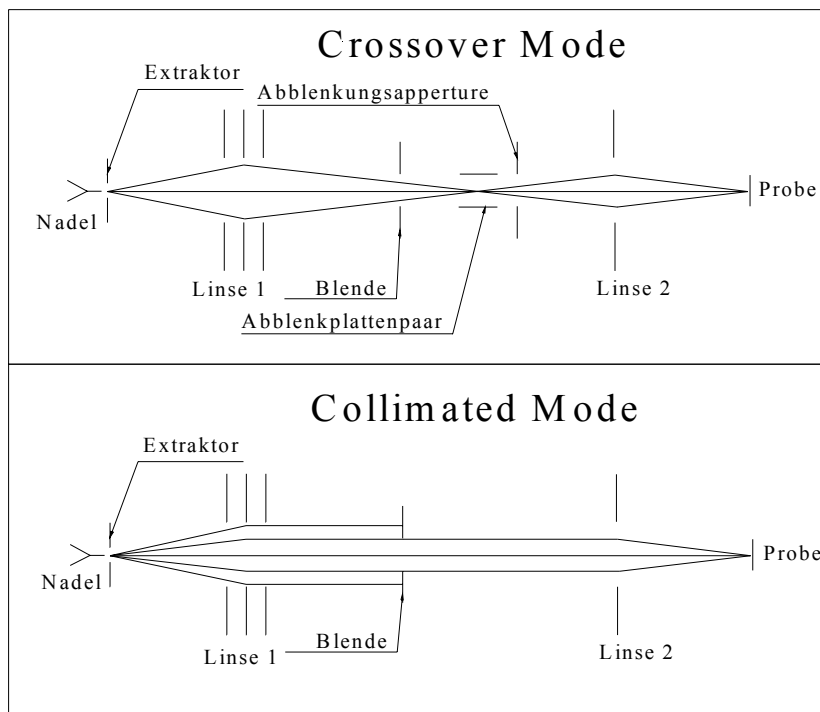


Bild 4.10: Zwei Linsenbetriebsarten: „Crossover Mode“ für maximalen Strom auf die Target und „Collimated Mode“ für bestfokussierter Strahl.

Wie schon im Bild 4.8 gezeigt wurde, kann man den Ionenstrahl unter $1\text{ }\mu\text{m}$ fokussieren. Bild 4.11 zeigt drei Photoaufnahmen von einem mit einem Ga^+ -Ionenstrahl ($2\text{ }\mu\text{m}$) im Rahmen des SFB-Projektes geschnittenen Cantilever. Bild 4.12 präsentiert Beispiele der Sekundärelektronenbilder vom Faradecup und eines auf Leitsilber aufgebrauchten Nickelgitters. Beispiele von SIMS- und SNMS-Bildern sowie Grundlage der dreidimensionalen Darstellungen von Elementverteilungen sind in der Diplomarbeit von Tino Roll dargestellt [90].

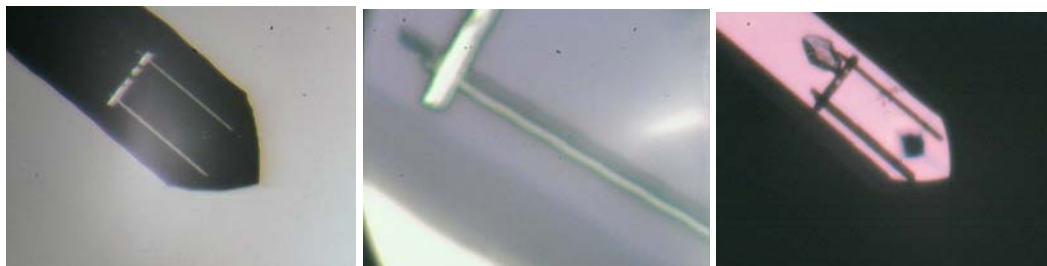


Bild 4.11 Photoaufnahme der mit einem fokussierten Ga^+ -Ionenstrahl ($2\text{ }\mu\text{m}$) geschnittenen Cantilever.

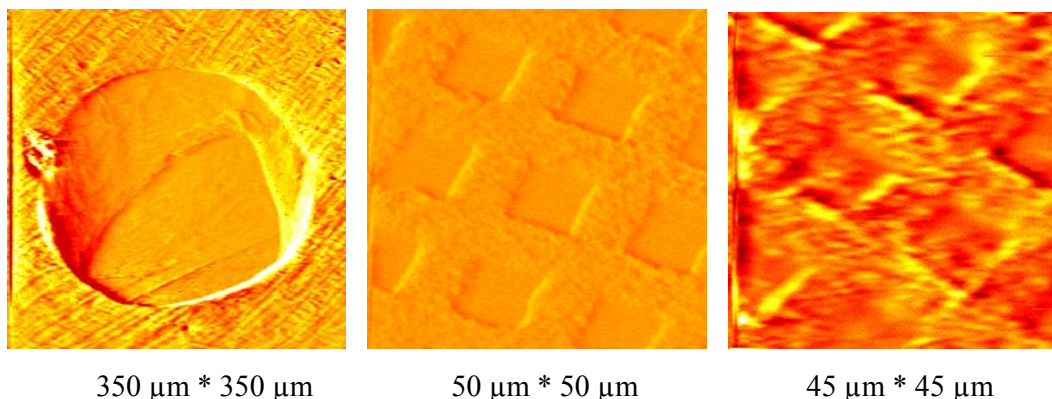


Bild 4.12 Beispiele von Sekundärelektronenbildern.

4.4.3 Gepulster Beschuss

Neben dem kontinuierlichen Beschuss ist es notwendig, die Kanone auch im Pulsbetrieb mit sehr kurzen Beschuss- sowie An- und Ausschaltzeiten zu betreiben, um die Flugzeitverteilungsmessungen an zerstäubten Teilchen durchführen zu können. Durch Anlegen einer festen, internen Ablenkspannung bis 200 V an eines der beiden Ablenkplattenpaare (senkrecht zur Richtung des Schlitzes in der Blende) ist es somit möglich, den Ionenstrahl von seiner ursprünglichen geraden Flugbahn auf der optischen Achse abzulenken und damit am Durchgang durch den Schlitz zu hindern. Der gewünschte gepulste Betrieb konnte nur durch schnelles Hin- und Zurückspannungsschalten der zweiten Platten erreicht werden. Dies wird mit der Hilfe von einem schnellen Hochspannungsschalter (*Behlke HTS-31-GSM*, Schaltzeit etwa 20 ns) realisiert.

Wegen einer zu geringen Signalthöhe war eine direkte Messung des Ionenstrompulses nicht möglich. Auch eine Konvertierung des Strompulses in einen Spannungspuls ausreichender Höhe mittels eines entsprechenden Lastwiderstandes konnte bedingt durch die damit verknüpfte Verfälschung des Zeitverhaltens des zu detektierenden Messsignals hier ebenfalls nicht durchgeführt werden. Deshalb wurde hier die Intensität der gesputterten Indiumcluster bei unterschiedlichen Ablenkspannungen gemessen. Die Spannung auf der gegenseitigen Ablenkplatte beträgt 115 V, die von außen über einen Hochspannungsschalter 1 µs-lang gepulst beschaltet wird. Das Bild 4.13 zeigt den Verlauf der jeweiligen Intensitäten in Abhängigkeit von der Ablenkspannung mit Delayzeit 0. Die Messungen wurden mit größter Blende durchgeführt. Deshalb sieht man das Signalmaximum der leichten In- und Ga-Atomen in einem ziemlich großen Intervall. Das Maximum der Cluster liegt bei ca. 90 V. Ursache dafür ist offensichtlich eine nicht richtig zentrierte Platzierung der Ionenspitze. Dazu muss man auch die Energieverteilung der gesputterten Cluster berücksichtigen, die deutlich schmäler als dieselbe für Atome ist. Je schwerer bzw. langsamer das Teilchen ist, desto ausgeprägter sein Maximum. Im Bereich über 150 V sieht man keine Signaländerung mehr, weil sich das TOF-Massenspektrometer in seiner

Nachweisgrenze befindet und noch kleinere Signale nicht detektieren kann. Wegen der endlichen Ablenkplattenlänge von 2 cm können leichte Teilchen bei kleiner Spannung über der Austrittsöffnung zumindest teilweise durchfliegen. Deshalb sieht man, dass die Signale von In und Ga beim Anlegen von 50 V leicht angestiegen sind. Ein ähnliches Verhalten einiger schweren Cluster ist eventuell ein Messfehler.

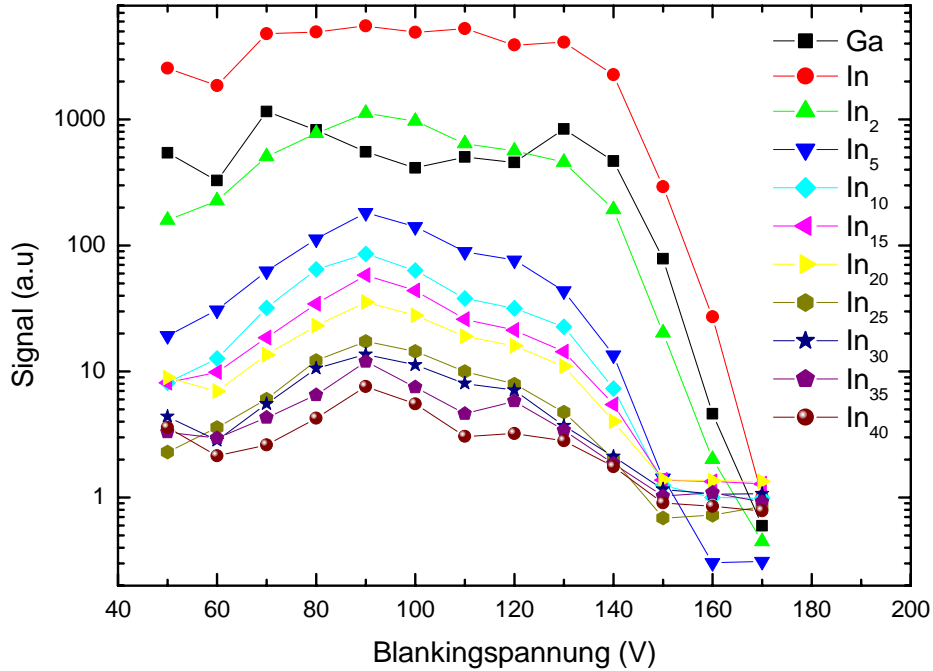


Bild 4.13: Gemessene Intensität der Indium-Cluster als Funktion der angelegten Ablenkspannung. Die Spannung auf der gegenseitigen Ablenkplatte beträgt 115 V.

Zur Ermittlung der für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen den Triggerpulsen der Ein- und Ausschaltspannungen erhaltenen Ionenpulsdauern sowie zur Kontrolle der erreichbaren Schaltzeiten wurde der auf dem Target auftreffende Ionenpuls gemessen. Wegen den oben erwähnten Problemen der direkten Messung des Ionenstroms wurde deshalb die ioneninduzierte Elektronenemission unter 25 keV Ga^+ -Beschuss an der Indiumprobe zur indirekten Detektion der Beschusszeiten ausgenutzt. Dazu wurden die Brems-, Reflektions- und Extraktionsspannungen umgepolt, so dass die Detektion der durch den Ionenbeschuss am Target ausgelösten Elektronen möglich wurde. Das Timing wurde hierbei so gewählt, das der Zeitnullpunkt mit dem Ende des Beschussstrigers übereinstimmt. Hier beträgt die Schaltzeit des Schnellschalters 180 ns, die Flugzeit der Ga^+ -Ionen vom Emittor bis zum Target 1135 ns und die Elektronenflugzeit im TOF-Massenspektrometer 57 ns.

Typische Beispiele der zeitlichen Peakform der auf diese Art für verschiedene Verzögerungszeiten erhaltene Primärionenpulse sind im Bild 4.14 dargestellt. Man erkennt, dass Ionenpulse bis herab zu etwa 100 ns realisiert werden konnten. Bis zu

einer zeitlichen Breite von etwa 300 ns besitzen die Pulse sogar eine nahezu rechteckige Form mit einer zum kontinuierlichen Betrieb der Kanone identischen Signalhöhe. Die Anstiegs- bzw. Abfallzeit von etwa 70 ns entstehen wegen der kapazitiven Natur des Schnellschalters und des MCP-Detektors. Deswegen sind auch die tatsächlichen Beschusspulslängen etwas kürzer, als die Triggerpulse (Bild 4.15). Die Flugzeit der Elektronen von den Ablenkplatten bis zum Target beträgt nur etwa 9 ns. Das DC-Untergrundsignal beträgt wenige %.

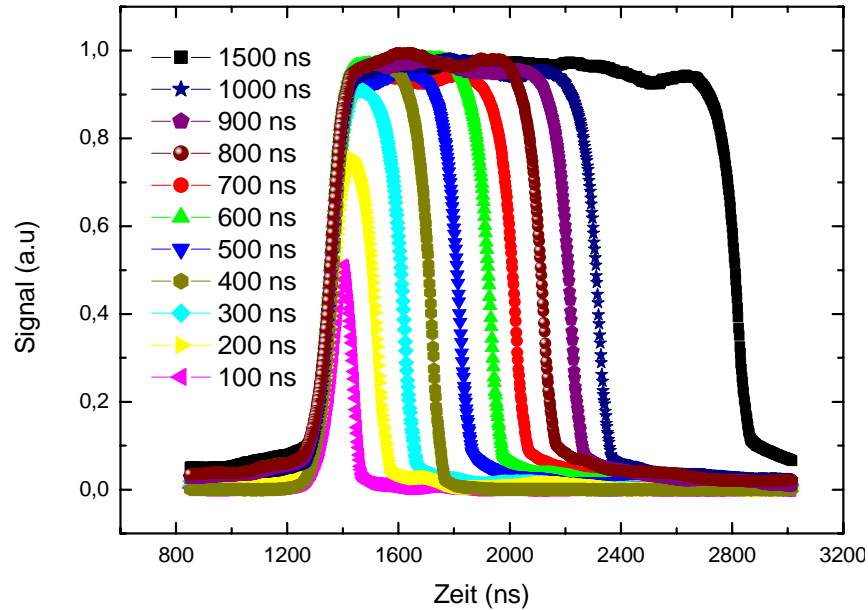


Bild 4.14: Experimentell bestimmte Ionenbeschussinduzierte Elektronensignale für verschiedene Primärpulsdauern.

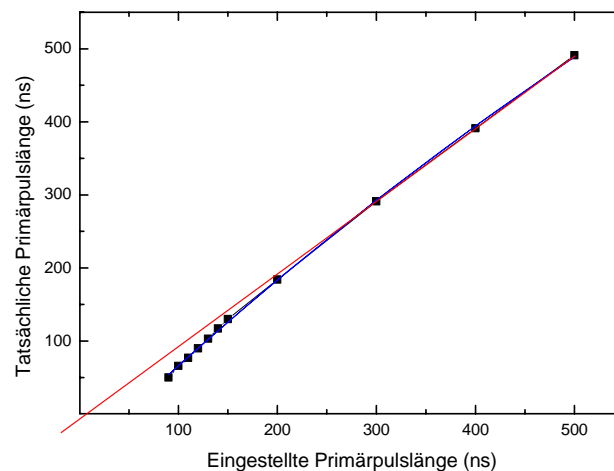


Bild 4.15: Abhängigkeit der tatsächlichen Beschusspulslänge vom eingestellten Triggerpuls.

In der Steuereinheit kann man den Emissionsstrom zwischen Gallium-Emitter und Extraktionsblende automatisch überwachen lassen ('emission current control'). Hiermit soll der Strom für einige Zeit konstant bleiben. Es wurde festgestellt, dass auf die Probenoberfläche tatsächlich gemessener Strom allmählich um etwa 10% nach 32 min gesunken ist [90]. Andererseits ist es möglich die Extraktorspannung von der Steuereinheit kontrollieren zu lassen ('extractor voltage control'). Ausführlicher darüber sowie über einen Unterschied zwischen abgetragenen und eingestellten Wert für die Sputterfläche und den dazugehörigen Kalibrierungsfaktor kann man in der Diplomarbeit von Tino Roll lesen [90].

4.4.4 Herstellung der LMIG-Quelle.

An dieser Stelle soll näher auf einen interessanten Aspekt der Inbetriebnahme dieser Ionenkanone eingegangen werden, nämlich der Herstellung der LMIG-Quelle, die in der Arbeitsgruppe von Professor Wieck (Ruhr-Universität Bochum) entwickelt worden ist und die Benutzung der Ga^+ -, Au^+ -, und Bi^+ - Ionen im Rahmen dieser Doktorarbeit ermöglicht. Normalerweise werden die Emitter fertig gekauft, aber solche Emitter selbst zu herstellen bringt viele Vorteile (z.B. Mobilität, große Auswahl der benutzten Materialien).

Die gute Qualität der Quelle und insbesondere die optimale Beschaffenheit der Spitze ermöglicht die stabile Ionenemission. Die gefertigte Spitze sollte eine geringe Rauigkeit besitzen, damit eine gute Benetzung stattfinden kann. Eine Spitze mit länglichen Rillen verbessert aber deutlich die Emissionsstabilität. Der Radius der Spitze (einige μm) ist ebenfalls von großer Bedeutung. Die dritte wichtige Voraussetzung einer guten Spitze ist Möglichkeit, sie bis auf hohe Temperaturen auszuheizen, um das Metall oder die Legierung zu schmelzen [92]. Ein typisches Metall dafür ist Wolfram. Die Metalle, die einen niedrigen Dampfdruck haben, wie Ga, Si, Be, Au, Ni, niedrigschmelzende Eutetika wie z.B. Zn-Mn-, Co-Dy-, Co-Nd-, Ho-Ni-, Au-Ge-Si-, Au-Si-Dy, Au-Si-Be- und viele andere Legierungen werden für den Einsatz in Flüssigmetallionenquellen benutzt [93,94].

Die Fabrikation von LMIS erfordert zuerst die Formung der Spitze. Mit freundlicher Genehmigung von Dr. Alexander Melnikov aus AG von Proff. Wieck wird hier seine Fabrikationsmethode vorgestellt [95], mit deren einige Spitzen für diese Doktorarbeit produziert werden konnten. Die Aufhängung und selbst die Spitze werden aus Wolframdraht (200 μm) hergestellt (Bild 4.7). Für die Wicklung, die als Reservoir für das Metall dient, wird 100 μm Wolframdraht benutzt. Nach der Reinigung im Ultraschallbad wird das Drahtstück für die Spitze in NaOH-Lösung bei 1 V unter Wechselstrom 30 s für die Erzeugung der Rillen elektrolytisch geätzt. Das Drahtstück für die Wicklung wird bei 5 V 45 s in derselben Lösung etwas verdünnt. Danach werden diese zwei Drähte miteinander und mit gekauftem Halter in einer vorgebauten Keramikmaske zusammengeschweißt. Die tatsächliche Nadellänge wird dann im Stereomikroskop nachgemessen und bis auf die richtige Länge in NaOH-Lösung bei 12

V abgeschnitten. Durch periodisches Eintauchen der Spitze in diese Lösung wird sie mit dem gewünschtem Radius und neuen Rillen geformt. Das gewickelte Reservoir wird an der hinteren Nadelseite mit Hilfe von Keramikkleber 516T befestigt. Die Quelle wird dann unter Vakuumbedingungen (ca. 10^{-6} mbar) in das flüssige Metall getaucht, wobei die Benetzungstemperaturen mit beispielsweise 600°C für Gallium und 1000°C für Au-Si-Be wesentlich höher liegen, als die späteren Arbeitstemperaturen [96]. Nachdem die Quelle fertig ist, kann sie nach einer Ausheizung getestet werden.

In dieser Arbeit wurden drei verschiedenen Quellenarten produziert und getestet: Ga^{+} , Au_n^{+k} - und Bi_n^{+k} -Ionen. Die zwei letzten Quellen sind von besonderem Interesse, weil sie neben einfach geladenen Monomeren auch mehrfach geladene Atomen und Cluster emittieren können. Der Clusterionenbeschuss hat einige Vorteile im Vergleich zu atomarem Beschuss, wie z.B. eine erheblich verstärkte Emission der gesputterten Teilchen [97-101], Minimierung der Oberflächenrauigkeit bei Tiefenprofilanalyse [102,103] oder Vergrößerung der Ionisierungswahrscheinlichkeit der gesputterten Metallatome und -cluster [104]. Die Diagramme in Bild 4.16 zeigen den typische Anteil jeweiliger Ionensorten im gesamten Ionenfluss für Au_n^{+k} - und Bi_n^{+k} -Ionen [105].

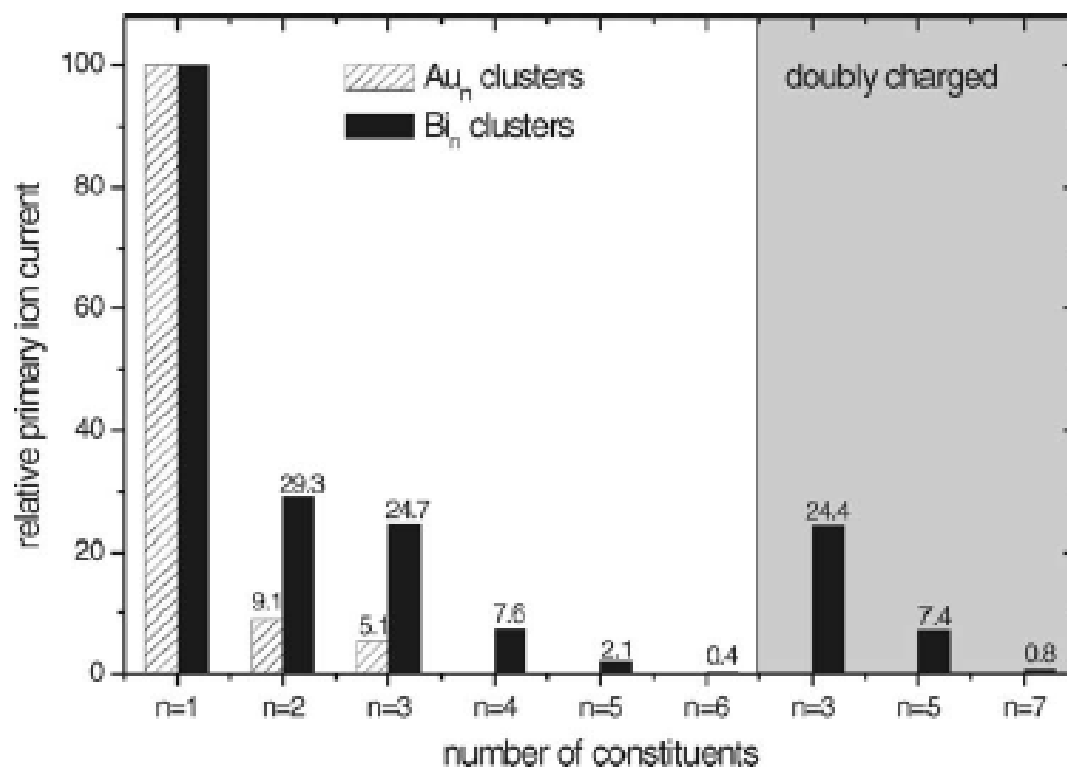


Bild 4.16: Normierter Ionenstrom für Au- und Bi-Clusters als Funktion seiner Ladung und Größe (aus [105]).

Bild 4.17 zeigt das Signal des gesputterten Indiumatoms unter Beschuss einer polykristallinen Indiumoberfläche mit unterschiedlichen Au-Projektilen bei 25 keV, die aus der selbstproduzierten Au_n^{+k} -Ionenquelle emittiert werden. Die verschiedenen Ionensorten von Gold führen infolge ihrer unterschiedlichen Geschwindigkeit zur Emission von Indiumatomen (115 amu) in unterschiedlicher Zeit. Weil die verschiedenen schweren und geladenen Ionensorten von Gold bei konstanter Energie eine unterschiedliche Flugzeit zur Erreichen der Indiumprobe haben, erscheinen auch die von ihnen hervorgerufenen Peaks des gesputterten Indiumatoms in zu einander versetzte Zeiten. Die Signalintensitäten wurden auf den Au^+ -Beschuss normiert. Der Gesamtstrom der Goldionen beträgt 15 nA. Bild 4.18 stellt das Signal des gesputterten Indiumatoms unter Bi_n^{+k} -Beschuss bei 25 keV dar. Hier sind die Signale unter unterschiedlichem Beschuss besonders ausgeprägt. Wenn das induzierte Bi^+ Signal auf 100% normiert wird, beträgt der relative Anteil von Bi_2^+ 39%, Bi_3^+ 62%, Bi_5^+ 20%, Bi_3^{++} 20% und Bi_5^{++} 9%. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Daten im Bild 4.16, bekommt man folgende relative Verstärkungsfaktoren:

Ionenart	Bi^+	Bi_2^+	Bi_3^+	Bi_5^+	Bi_3^{++}	Bi_5^{++}
Verstärkung (%)	1	1,33	2,51	9.5	0,82	1,22

Hier steigt deutlich die Atomenausbeute beim Übergang von Atom- zu Clusterbeschuss. Für schwere organische Moleküle und Metallcluster ist dieser Effekt besonders ausgeprägt [105]. Der Nachweis solcher Strukturen ist in vielen Fällen nur unter Clusterionenbeschuss möglich.

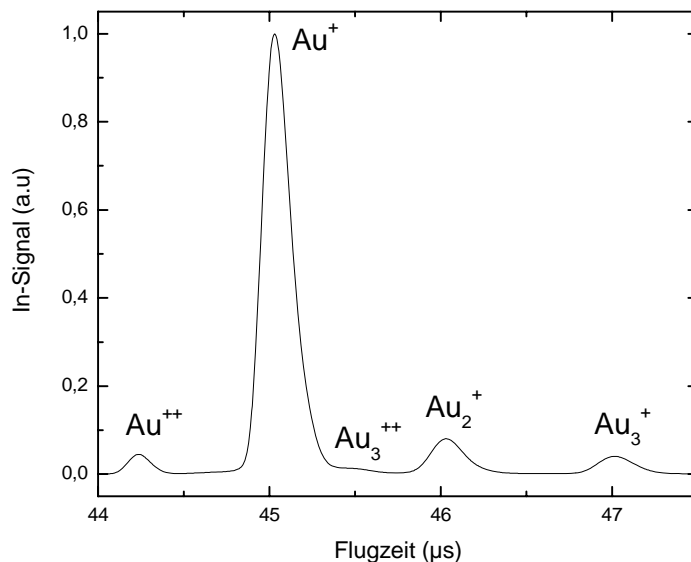


Bild 4.17 Signalintensitäten gesputterter Indiumatome beim Beschuss mit unterschiedlichen Au-Projektilen, die aus der in der AG Wieck produzierten Au^+ -Ionenquelle emittiert werden. Die verschiedenen Ionensorten von Gold führen zur Emission von Indiumatom (115 amu) infolge ihrer unterschiedlichen Geschwindigkeit in verschiedenen Zeiten.

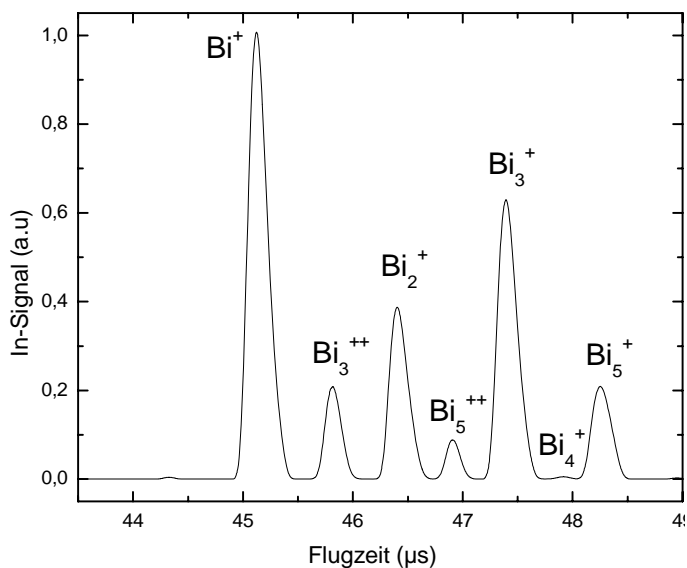


Bild 4.18: Signalintensitäten gesputterter Indiumatome beim Beschuss einer Indiumoberfläche mit unterschiedlichen Bi-Projektilen, die aus einer Bi^+ -Ionenquelle emittiert werden.

4.5 Sputter-Ionenkanone

Zum Abtragen des Probenmaterials bei der Tiefenprofilanalyse ist auch eine Edelgas- Ionenkanone der Firma *Perkin Elmer (Modell 04-303)* vorgesehen, die mit Ar^+ -Ionen betrieben wird. Mit einer Beschussenergie von bis zu 5 keV bei einem eingestellten Emissionsstrom von 25 mA und einem Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar in der Plasmakammer beträgt der Gesamtstrom auf der Oberfläche bis zu 1,6 μA . Das Profil des Ionenstrahls, der im Bild 4.19 zusehen ist, wurde bei Ar^+ - Betrieb im Faradaycup mit \varnothing 350 μm gemessen und kann als nahezu gaußförmig angesehen werden. Er besitzt eine Halbwerstbreite von etwa 650 μm in x-Richtung und etwa 850 μm in y-Richtung bei einer Beschussenergie von 5 keV und einem Ionenstrom von 1 nA. Die Ursache dafür ist, dass kreisförmiger Querschnitt des Ionenstrahls wegen des Einfallswinkels von 45° als Ellipse auf der Probenoberfläche erscheint.

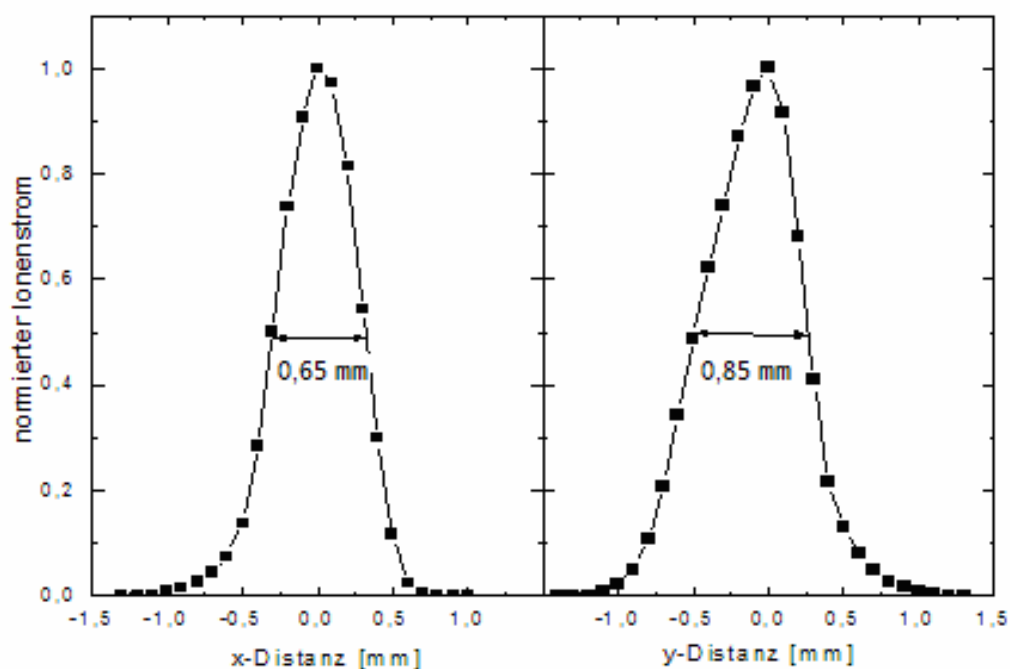


Bild 4.19: Strahlprofil des Ar^+ -Beschussstrom bei einer Energie von 5 keV.

4.6 Elektronenkanone

Für die Ladungskompensation beim Untersuchen von Isolatoren wurde eine Elektronenquelle (*ELG-2, Kimball Physics Inc.*) mit niederenergetischen Elektronen benutzt. Dies ist wünschenswert, weil die in die Probe eingebrachte elektrische Leistung möglichst klein sein soll, um eventuelle Oberflächenänderungen zu vermeiden. Beispiele für solche Änderungen sind Deposition von Kohlenstoff durch elektroneninduzierte Dissoziation von adsorbierten CO_2 und elektroneninduzierte

Schädigung molekularer Spezies an der Oberfläche. Um eine möglichst komplette Ladungskompensation zu erhalten, sind allerdings hohe Elektronenströme ($\sim \text{keV}$) erstrebenswert, was jedoch im Konflikt zur Anforderung an geringe Elektronenenergie steht. Bei geringer Energie treten nämlich Raumladungseffekte bei hohen Elektronendichten vermehrt auf, die zu einer Herabsetzung des effektiven Stroms führen.

Der Gesamtaufbau der Quelle ist im Bild 4.20 dargestellt. Die Elektronen werden aus der heißen Bariumoxid(BaO)-Kathode durch thermische Emission erzeugt, fliegen dann durch das Gitter (G1) und werden bis 1000 V in Richtung der Anode (G2) beschleunigt. Der Potentialunterschied zwischen Kathode und G2 bestimmt die Stärke des Extraktionsfeldes. Die Anode, eine Fokuselektrode und geerdete Blende bilden zusammen eine elektrostatische Linse zur Elektronenstrahlfokussierung. Mit Hilfe der zwei Ablenkplattenpaare kann der Elektronenstrahl von der optischen Achse versetzt werden.

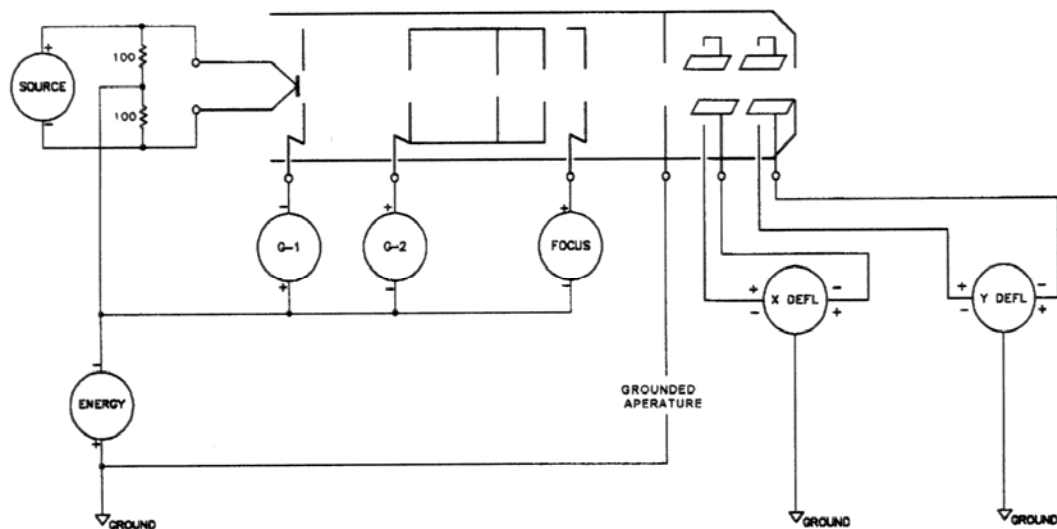


Bild 4.20 Schematische Darstellung der Elektronenkanone ELG-2-Aufbau.

Wenn eine negative Spannung an G1 (hier -25V) anliegt, gelangen keine Elektronen mehr durch dieses Gitter. Somit kann man den Elektronenstrahl entweder komplett unterdrücken oder ablenken. Bei Anlegen der 5V -Spannung am Remote-Control-Eingang fliegen die Elektronen durch das spannungsfreie Gitter G1. Eine solche Ablenkungsart ist schematisch im Bild 4.21 gezeigt.

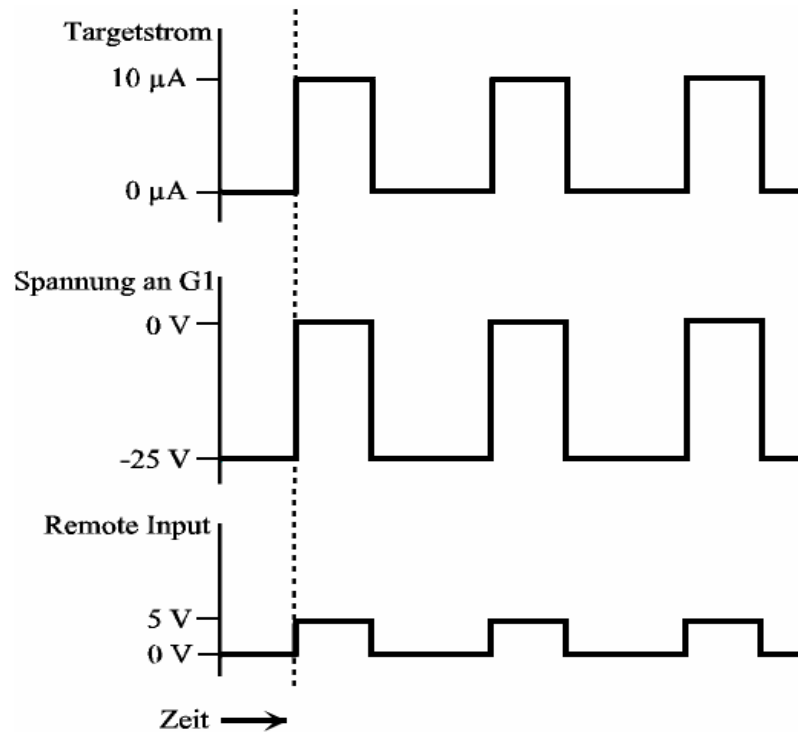


Bild 4.21: Ablenken des Elektronenstrahls mit Hilfe eines Remote-Control-Signals. G1 wird spannungsfrei sein, wenn am Remote-Eingang des Steuergerätes 5V anliegen. Dabei beschleunigen sich die Elektronen zur Anode [90].

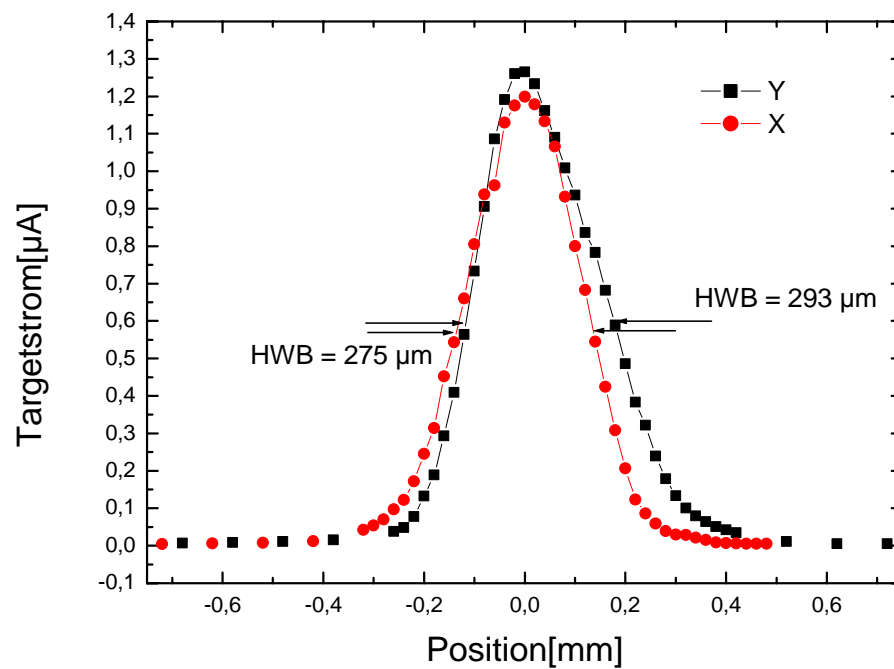


Bild 4.22: Targetelektronenstrom als Funktion der Verschiebung des Probemanipulators in x- bzw. y-Richtung.

Der auf dem Target gemessene Strom liegt zwischen 1 nA und 15 μA . Um die Halbwertsbreite des Elektronenstrahls zu ermitteln, wird der Faradaycup benutzt. Der Probenhalter wird zur Strahlbreitebestimmung jeweils nur in der x- und in der z-Richtung des Targetmanipulators verschoben. Das Ergebnis ist in Bild 4.22 dargestellt. Das Profil des Elektronenstrahls besitzt eine Halbwertsbreite von 275 μm in x-Richtung und 293 μm in y-Richtung bei einer Beschussenergie von 50 eV und einem Elektronenstrom von 1,3 μA . Der gemessene Targetstrom beträgt maximal 2,6 μA bei der hier benutzten Energie von 60 eV (Bild 4.23a) während laut Herstellerangaben (Bild 4.23b) der Strom den Wert von 5 μA erreichen soll. Typische Einstellungen der Elektronenquelle sind z.B. für eine Energie von 1 keV: G1 = 0, G2 = 100 V, Focus 367 V, 1,2 V und 1,6A für Source. Dabei beträgt Targetstrom etwa 3 μA bei Emission Current von 10 μA .

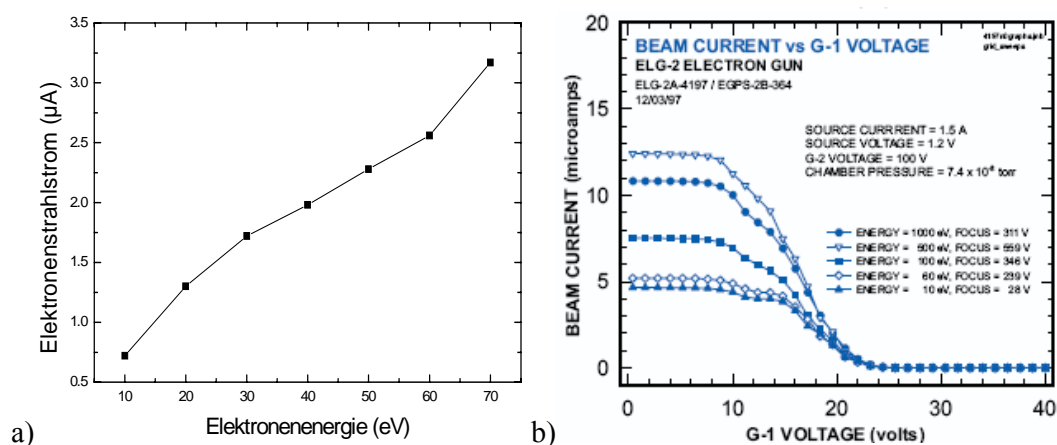


Bild 4.23: Erreichbare Elektronenstrahlstromstärken als Funktion der Elektronenenergie und die Spannung auf G-1.

4.7 VUV – Lasersystem

Zur Photoionisation der von der zu untersuchenden Oberfläche zerstäubten Teilchen wird die ultraviolette (UV) bzw. vakuumultraviolette (VUV) Strahlung eines kommerziell erhältlichen Excimerlasers (EX50F/1000-105, GAM LASER, INC.) benutzt.

4.7.1 Excimerlaser

Der Name Excimerlaser kommt von "excited dimer", was für zweiatomige angeregte Moleküle steht. Da das Molekül im Grundzustand sofort dissoziiert, ist allein die Existenz eines Excimers gleichbedeutend mit Besetzungsinversion. Als laseraktives Medium hat sich ein Gemisch aus einem Edelgas (nicht sehr reaktionsfreudig) und einem Halogen (sehr reaktionsfreudig) durchgesetzt. Elektroden, die von einem elektrischen Hochleistungsschalter immer gleichmäßig impulsartig mit Hochspannung

versorgt werden, regen das Gasgemisch an, ionisieren die Atome also und überführen sie in einen höheren Energiezustand. Das Gasgemisch entlädt sich, wobei Energie in Form von Licht frei wird und die Gasteilchen in den Ausgangszustand zurückfallen. An beiden Enden der Laserröhre befinden sich Resonatorspiegel, einer teildurchlässig, einer undurchlässig, die die Energie des Lichtes verstärken. Am teildurchlässigen Ende tritt der Laserstrahl aus. Je länger die Gasentladungseinheit ist, desto höher ist auch die Laserausgangsenergie.

Bedingt durch die gepulste Hochstrom-Gasentladung arbeitet der Laser nur gepulst mit einer Pulsdauer von 20 ns. Die Pulsenergie hängt von der eingestellten Entladespannung ab und beträgt maximal 8 mJ bei 14 kV. Die maximale Repetitionsrate ist 1000 Hz. Bei den hier durchgeführten Messungen wurde der Laser meist mit 100 oder 300 Hz und einer Pulsenergie von 5-6 mJ betrieben.

4.7.2 Betriebsparameter von Excimerlaser

Die wichtigsten Betriebsparameter des Excimerlasers (*EX50F/1000-105, GAM LASER, INC.*) sind in folgender Tabelle dargestellt:

PARAMETER	F2	ArF	KrF	XeCl	XeF
Wavelength nm	157	193	248	308	351
Energy Max. mJ	2.5	35	50	20	20
Average Power @ 250Hz	0.5	5	10	5	5
Average Power @ 500 Hz	1	10	20	9	9
Average Power @ 1K Hz	2	18	35	16	15
Average Power @ 2K Hz ^a	3	32	60	30	28
Dynamic gas lifetime Pulses to 50% energy	15E6	25E6	35E6	30E6	30E6
Industrial Version	NA	200E6	1000E6	100E6	100E6
Shelf life approx. to 50% energy	15 days	90 days	120 days	> 1 year	120 days
Window Service	300E6				
Repetition Rate	250/ 500/ 750/ 1000/ 2000 Hz				
Pulse Length	16-20 nS ^b				
Beam Size	9 X 4 mm ^c				
Stability	< 2% Standard Deviation ^d				
Divergence	0.8 X 1.6 mRad ^e				
Cooling	Air 250,500 Hz/ Water 1000Hz				
Tube Service	> 3 Billion Pulses				

Tabelle 4.1: Betriebsparameter des Excimerlasers EX50F/1000-105.

Das beste Gasgemisch für Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 193 nm besteht aus 0,18% F₂, 5,8% Argon, 1% Helium und 93,02% Neon. Das entspricht einer Photonenenergie von 6,4 eV. Das Gasgemisch für Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 157 (Photonenenergie 7,9 eV) nm besteht neben Helium zu 0,09% aus F₂.

4.7.3 Laserstrahlenoptik

Der Laserstrahl wird vom Austreten aus dem Resonator bis zur Probe komplett im Vakuum geführt, weil die VUV- Strahlung vom Sauerstoff der Luft stark absorbiert wird, weshalb die mittlere freie Weglänge nur bei etwa 0,2 mm liegt [Wa95]. Aufgrund der Geometrie des Resonators ist das Strahlprofil des Lasers rechteckig (5*3 mm). Das Laserstrahlprofil des Excimerlasers ist exakt in der Diplomarbeit von Tino Roll bereits beschrieben [90]. Der Laserstrahl wird durch eine plankonvexe CaF₂-Linse mit einer Brennweite von 290 mm für 193 nm direkt in die Analysekammer fokussiert, die auf einem hochpräzisen XYZ- Manipulator installiert ist (Bild 4.24). Der Aufbau hat einige Vorteile im Vergleich zu dem ursprünglich projektierten Aufbau, bei dem der Strahl eine mit Stickstoff geflutete evakuierbare Spülbox durchquert:

- große Transmission des Strahls wegen dem Wegfall der Eintrittsfenster in der Analysekammer
- bessere Vakuumbedingungen im Strahlgang
- Ersparnis des Stickstoffs
- höhere 157 nm- Strahlleistungen
- Schlichtheit des Aufbaus

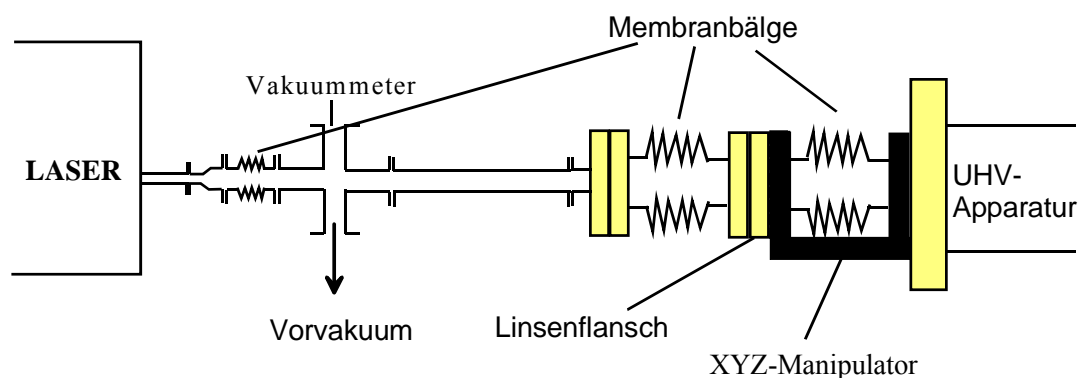


Bild 4.24: Laserstrahldurchführung in die Analysekammer

Ersparnis des Stickstoffs ist insbesondere deshalb wesentlich, weil sich gezeigt hat, dass eine (auch mehrfache) Evakuierung der Spülbox und anschließende Füllung mit N_2 allein nicht zu einer reproduzierbaren Transmission der VUV-Strahlung führt. Diese erhält man nur, wenn der Stickstoff von der Laserseite her kommend ständig durch die Box gespült wird. Ein Routinebetrieb der Spülbox unter Vakuumbedingungen ist konstruktionsbedingt nicht möglich, da innerhalb der Box befindliche Komponenten mit Hilfe einer Handschuh-Durchführung zur Strahljustage bewegt werden müssen. Aus diesem Grund wurde die Spülbox durch ein vollständig evakuiertes Strahlrohr ersetzt, welches durch die Linse als Vakuumfenster vom UHV-Bereich der Analysekommer getrennt wird. Zur Justage des Laserstrahls oberhalb der Probenoberfläche ist die Linse auf einen UHV-XYZ-Manipulator aufgebracht. Durch die Verschiebung in Z-Richtung (Längsrichtung des Strahls) kann auch der Fokus im Ionisationsgebiet verändert werden.

Ein Hauptnachteil des Aufbaus ist die Tatsache, dass Sättigungsverhaltenmessungen für 193 nm wegen des Platzmangels für den Strahlabschwächer unmöglich sind. Für VUV- Betrieb mit 157 nm ist eine solche Messung jedoch möglich, weil der Strahl mit Luftzufuhr abgeschwächt werden kann.

4.8 Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS)

Wegen des gepulsten Betriebs ist der Entstehungszeitraum für die Ionen eng begrenzt. Deshalb kann man sich die Vorteile eines Flugzeit- oder *time-of-flight*-Massenspektrometers (TOF-MS) zunutze machen. Im Vergleich zu anderen Massenspektrometern, wie z.B. Magneten-Sektor-Massenspektrometer und HF-Quadrupol, die für die Detektion nur einer Masse aufgrund der Diskriminierung der anderen in kontinuierlichen Ionenstrahlen geeignet sind, kann ein Flugzeitmassenspektrometer im Prinzip alle emittierte Ionen in einem einzigen Puls nachweisen. TOF-MS sind zwar schon sehr lange bekannt, werden aber erst seit Mitte der 80er Jahre in der Analytik eingesetzt. Die Gründe hierfür liegen bei technischen Problemen. Um die im Mikro- bis Millisekundenbereich liegenden Flugzeiten hinreichend genau bestimmen zu können, müssen einerseits die Ionen gepulst hergestellt werden (Pulsauern im Bereich von einigen 10 ns) und andererseits das vom Detektor erzeugte Signal ebenfalls mit Nanosekunden- Auflösung registriert werden können.

Die Massenbestimmung beruht auf einer Kombination von Geschwindigkeits- bzw. Energiemessung der zu analysierenden Teilchen. Die Ionen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt. Bei gleicher kinetischer Energie E besitzen die Teilchen aufgrund unterschiedlicher Masse verschiedene Geschwindigkeiten, so dass im feldfreien Raum (*drift zone*) die Ionen mit geringer Masse zuerst detektiert werden. Die im Hochvakuum gemessenen Flugzeiten der Ionen t am Ende der Flugstrecke L sind proportional zu ihrem Molekulargewicht m :

$$t = \sqrt{\frac{L^2}{2E}} \cdot \sqrt{m} \propto \sqrt{m} \quad \text{Gl. 4.5}$$

4.8.1 Reflektor- Massenspektrometer (re-TOF)

Um die Auflösung von Flugzeitmassenspektrometern zu erhöhen, kann über einen Reflektor der auftretende Unterschied in der kinetischen Energieverteilung der Ionen gleicher Masse minimiert werden. Ein solcher Aufbau wurde von Karataev et al. [106] im Jahre 1972 entwickelt und von Mamyryn et al. [107] verfeinert. Der Reflektor ist eine Erweiterung des einfachen TOF. Durch einen geschickten Aufbau eines Bremsfeldes mit anschließender erneuter Beschleunigung (in entgegengesetzter Richtung) kann die Translationsenergieunschärfe zwischen Ionen gleicher Masse weitgehend kompensiert werden [108]. Hier wird angenommen, dass die Ionen mit Energieunterschied ΔE , zur selben Zeit in die Driftstrecke eintreten. Die Zeitunterschiede im Extraktionsfeld werden vernachlässigt. Der Vorteil des Reflektors gegenüber der feldfreien Driftstrecke liegt also in der Flugzeitfokussierung bezüglich der Teilchenenergie. Das Prinzip der Flugzeitfokussierung beruht nun darauf, dass die kürzeren Flugzeiten energiereicherer Teilchen auf Driftstrecken durch längere

Verweilzeiten im Reflektor (tieferes Eindringen dieser Teilchen vor ihrer Umkehr) kompensiert werden. Zudem ist der Platzbedarf eines Reflektors mit gleicher effektiver Länge naturgemäß kleiner.

Der hier verwendete Reflektor besteht aus einer Extraktionsoptik mit elektrostatischer Einzel-Linse, Oktopol- Ablenkplatten, einem feldfreien Zwischenrohr und einem elektrostatischen Reflektor mit entgegengesetztem Potential, die ein elektrostatisches Feld am Ende der feldfreien Driftzone aufbauen (Bild 4.25). Durch die Ablenkplatten kann die Flugbahn der Ionen so beeinflusst werden, dass diese nach der Umkehr in Reflektor auf den MCP-Detektor auftreffen. Die elektrostatische Einzel-Linse sorgt für eine zusätzliche Fokussierungsmöglichkeit und Optimierung der Strahlführung. Der aufgebaute elektrostatische Ionenreflektor ist aus insgesamt 38 Ringen in einem Abstand von jeweils 10 mm zusammengesetzt. Er besitzt bei einer Gesamtlänge von 380 mm eine Bremslänge von $d_{brems} = 200$ mm sowie eine Reflektionslänge von $d_{refl} = 180$ mm. Zur Gewährleistung eines gleichmäßigen Spannungsabfalls über die gesamte Feldlänge sind einzelne Ringe über eine Widerstandskette (jeweils $1\text{M}\Omega$ -Widerstand) miteinander verbunden. Der erster, der letzter und der zwanzigste Ring sind zur Verbesserung der Feldhomogenität mit einem Edelmetallnetz mit einer Transmission von 85% überzogen. Der Abstand zwischen dem zu analysierenden Target und dem Extraktor ist durch die Verschiebung des Targets variabel einstellbar und beträgt in den meisten Experimenten $d_{extr} = 10$ mm. Die anderen wichtigen Abstände sind fest eingestellt. Die Strecke, die die Teilchen im feldfreien Zwischenrohr durchfliegen, ist gleich $d_{drift} = 1465$ mm. Die kreisförmige Extraktionsblende ist geerdet. Das Target befindet sich auf einem einstellbaren Potential bis 5 kV (typischer Wert für die meisten Experimente ist 2,5 kV). Das sensitive Volumen, aus denen die Teilchen in das Massenspektrometer durchdringen können und in dem sich die zu ionisierenden Neutralteilchen befinden, liegt etwa einen Millimeter über der Probenoberfläche. Deshalb haben die Teilchen ein kleineres Startpotential. Ionen, die sich in identischer vertikaler Position über dem Target befinden, erhalten dieselbe kinetische Energie. Die Bremsspannung U_{brems} liegt in der Größenordnung von etwa 1,25 kV und die Reflektorspannung $U_{refl} \approx 2,5$ kV dient für eine Umkehr der Flugrichtung der Ionen.

In einer parabolischen Bahn dringen die Ionen mit höherer kinetischer Energie geringfügig tiefer in das Reflektorfeld ein (Bild 4.25) als die langsameren Ionen mit einem gleichen Masse/Ladungs-Verhältnis (m/z). Durch die unterschiedliche Länge der Flugbahnen werden die Flugzeitunterschiede auf der Driftstrecke aufgrund der verschiedenen kinetischen Energien ausgeglichen.

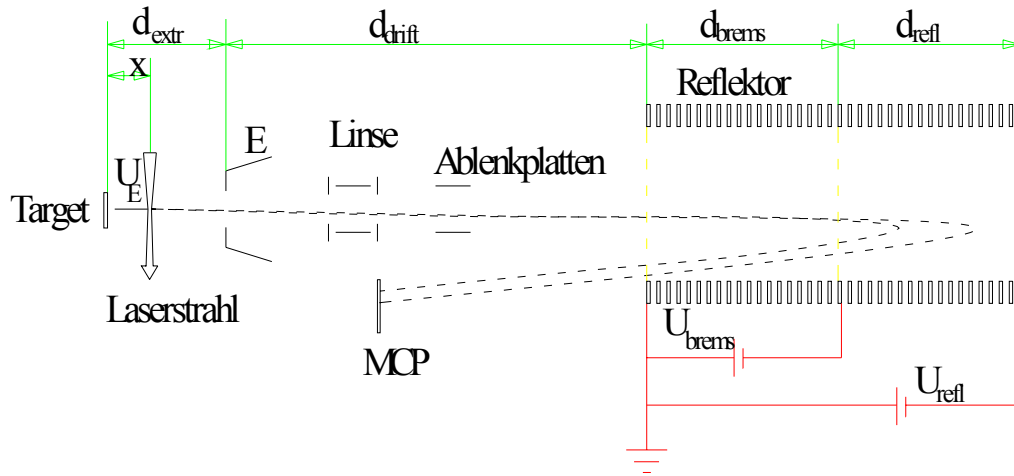


Bild 4.25: Re-TOF Massenanalysator.

In Bild 4.25 sind in einer einfachen eindimensionalen Näherung die Wegstrecken und Potentiale dargestellt, die die von der Probe zerstäubten und im Abstand x über die Probe vom Laser ionisierten Neutralteilchen durchlaufen. Für die Flugzeiten der Ionen durch die einzelnen Teilgebiete des Massenspektrometers gelten die folgenden Gleichungen [87]:

$$t_{extr} = \sqrt{\frac{2m}{e_0}} \cdot \frac{d_{extr}}{U_{extr}} \cdot \left(\sqrt{\frac{d_{extr} - x}{d_{extr}} \cdot U_{extr} + \frac{E_0}{e_0}} - \sqrt{\frac{E_0}{e_0}} \right) \quad \text{Gl. 4.6}$$

$$t_{drift} = \sqrt{\frac{2m}{e_0}} \cdot \frac{d_{drift}}{2 \sqrt{\frac{E_0}{e_0} + \frac{d_{extr} - x}{d_{extr}} \cdot U_{extr}}} \quad \text{Gl. 4.7}$$

$$t_{brems} = 2 \sqrt{\frac{2m}{e_0}} \cdot \frac{d_{brems}}{U_{brems}} \cdot \left(\sqrt{\frac{d_{extr} - x}{d_{extr}} \cdot U_{extr} + \frac{E_0}{e_0}} - \sqrt{\frac{E_0}{e_0} + \frac{d_{extr} - x}{d_{extr}} \cdot U_{extr} - U_{brems}} \right) \quad \text{Gl. 4.8}$$

$$t_{refl} = 2 \sqrt{\frac{2m}{e_0}} \cdot \frac{d_{refl}}{U_{refl}} \cdot \sqrt{\frac{E_0}{e_0} + \frac{d_{extr} - x}{d_{extr}} \cdot U_{extr} - U_{brems}} \quad \text{Gl. 4.9}$$

Damit besteht die Gesamtflugzeit, die die Teilchen mit Startenergie E_0 vom Startort x bis zum Detektierung am MCP benötigen, aus der Summe aller Teilzeiten:

$$t_{ges} = t_{extr} + t_{drift} + t_{brems} + t_{refl} \quad \text{Gl. 4.10}$$

4.8.2 Massenauflösung des TOF-Massenspektrometers

Die Massenauflösung oder das Auflösungsvermögen R (*resolution*) ist definiert als der Quotient aus der Masse m und der Differenz Δm , mit der ein weiteres Ion der Masse $m + \Delta m$ von m unterschieden werden kann:

$$R_t = \frac{t_{ges}}{2\Delta t} = \frac{E}{\Delta E} = \frac{m}{\Delta m} \quad \text{Gl. 4.11}$$

Hier sind t_{ges} die Gesamtflugzeit der Teilchen und Δt die zeitliche Breite eines Ionenpaketes beim Auftreffen auf den Detektor, das zum Zeitpunkt $t = 0$ startet.

Bei Flugzeitmassenspektrometer wird das Auflösungsvermögen traditionell über die Halbwertsbreite FWHM (*full width at half maximum*) eines monoisotopischen Peaks bei 50 % der Gesamtpeakhöhe definiert. Die Bildung der Ionen in der Gasphase erfolgt nicht gleichzeitig. Es entsteht immer eine verbreitete Wolke aus Teilchen, so dass Teilchen aus unterschiedlichen Startorten mit verschiedenen Geschwindigkeiten fliegen. Teilchen mit gleichem m/z Verhältnis unterliegen somit einer gewissen Energie-, Orts- und Zeitunschärfe, was das Signal verbreitert und somit die Auflösung vermindert. Die Auflösung wird im dc-Modus durch die Ionenpulsdauer begrenzt. Da der Anteil dieser Zeit Δt im Vergleich zur Flugzeit mit zunehmender Masse rasch abnimmt, steigt bei diesem Spektrometertyp die absolute Auflösung mit wachsender Masse schnell an. Durch die Pulsung des Systems können innerhalb kürzester Zeit mehrere Einzelspektren (*shots*) summiert werden, um so das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

Die Auflösung des Reflektormassenspektrometer gegenüber der feldfreien Driftstrecke kann durch Verringerung der Energiedispersion zusätzlich erhöht werden: Die Ionenpakete werden auf halbem Weg an einem elektrostatischen „Spiegel“ reflektiert und somit (zeitlich) fokussiert in den Detektor geleitet. Die endgültige Grenze der Auflösung ist durch Feldinhomogenitäten, Aufladungseffekte und die zeitliche Startunschärfe der Ionen gegeben. Auf das Massenauflösungsvermögen des TOF-MS haben zwei Ursache wesentlichen Einfluss: eine räumliche Ausdehnung in vertikaler Richtung des ionisierenden Laserstrahls, die dazu führt, dass nicht alle Ionen vom gleichen Ort starten und somit verschiedene Startpotentiale haben, und eine Anfangsenergieverteilung der zerstäubten Neutralteilchen.

Bild 4.26 zeigt die gemessene Massenauflösung des neutralen Indiumatoms unter 25 keV Ga^+ -Beschuss (1 μs -lang) bei verschiedenen Reflektor- und Retardspannungseinstellungen. Die maximal erreichte Massenauflösung R beträgt 860. Leider besteht keine technische Möglichkeit für kleinere U_{retard} , wo R besonders hohe Werte erreicht, weiter zu messen. Im Bereich über 3000 V (bei etwa 3,2 kV ist Zeitfokussierung 2. Ordnung zu erwarten (Diskussion im Abschnitt 4.8.3)) wird ein

Kurvenmaximum nicht beobachtet. Deshalb sind die jeweiligen Kurven nicht dargestellt. Bild 4.27 stellt die daraus gewonnenen Spannungseinstellungen des Massenspektrometers für optimale Massenauflösung bei einer Targetspannung von 2500 V dar.

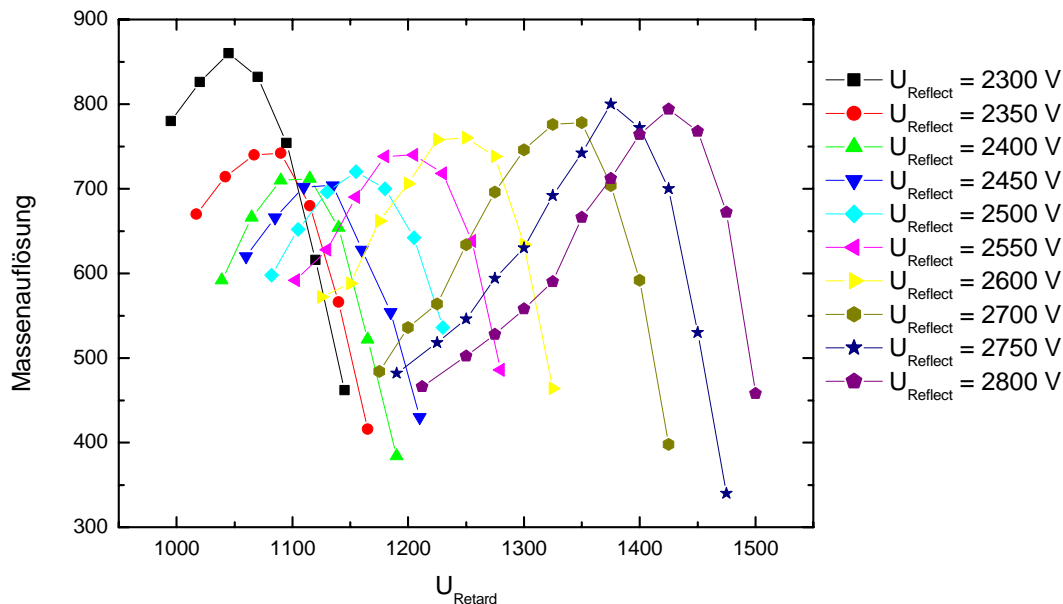


Bild 4.26: Auflösungsvermögen des TOF-Massenspektrometers bei verschiedenen Reflektor- und Retardspannungseinstellungen.

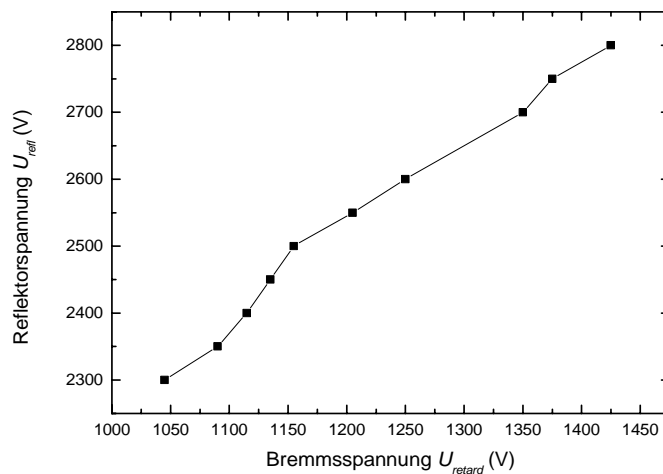


Bild 4.27: Einstellungen des Massenspektrometers für optimale Massenauflösung. Target liegt dabei auf 2500 V.

4.8.3 Vergleich der gemessenen und ausgerechneten Flugzeiten in TOF-MS

Die gemessene Gesamtflugzeit der Teilchen (z.B. auf der Basis der Indiumatome) und der Einfluss der unterschiedlichen Startpotentiale und Startorte lassen sich in Simulationsrechnungen mit SIMION- oder Origin-Programmen theoretisch verdeutlichen. Zugrunde liegen dabei die Gl.4.6-4.10.

Nicht alle Teilchen starten vom gleichen Ort. Parallel zur Probenoberfläche gelangen in das TOF nur die Ionen, die sich unterhalb der kreisrunden Öffnung der Extraktionselektrode befinden. In der Richtung senkrecht zur Probenoberfläche wird das gebildete Volumen durch den gepulsten Betrieb des Targets und die Brems- und Reflektorspannungen des TOF's eingeschränkt. Nahe an der Oberfläche startende Ionen durchfliegen die gesamte Beschleunigungsstrecke und werden aufgrund ihrer zu hohen kinetischen Energie nicht reflektiert. Die Ionen oberhalb dieses Bereichs werden zu höheren Flugzeiten verschoben und tragen nicht mehr zum eigentlichen Peak, sondern nur zum Rauschen bei. Nur die Ionen innerhalb dieses *sensitiven* Volumens erreichen den Detektor. Deshalb muss auch zur Nachionisation der neutralen Teilchen der Laser so positioniert werden, dass mit seinem Strahl wenn nicht komplett aber mindestens der innere Teil des Volumens ausgeleuchtet werden kann. Zu berücksichtigen sind auch die unterschiedlichen Teilchenstartenergien.

Die für die Rechnungen benutzten Parameter sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst:

Tabelle 4.2: Flugstrecken und angegebene Spannungen für alle Teilstrecken im TOF-Massenspektrometer.

	Streckenlänge (mm)	Spannung (kV)
Extraktionsstrecke (d_{extr} , U_{extr})	10	2,5
Driftstrecke (d_{drift} , U_{drift})	1465	0
Bremsstrecke (d_{brems} , U_{brems})	200	1,25
Reflexionstrecke (d_{refl} , U_{refl})	186	2,5
Linse (d_{lins} , U_{lins})	129	-3,75

Für die in Tabelle 4.2 angegebene Spannungen und Flugstrecken erhält man die im Bild 4.28 dargestellten Flugzeiten t_{ges} . Das Laserstrahlzentrum befindet sich 5,6 mm über der Probe. Alle Teilchen, die sich unterhalb 4,9 mm über die Probe befinden, können nicht reflektiert werden, weil sie zu hohe Energie besitzen. Die Ionen oberhalb 6,2 mm tragen nur zum Rauschen bei.

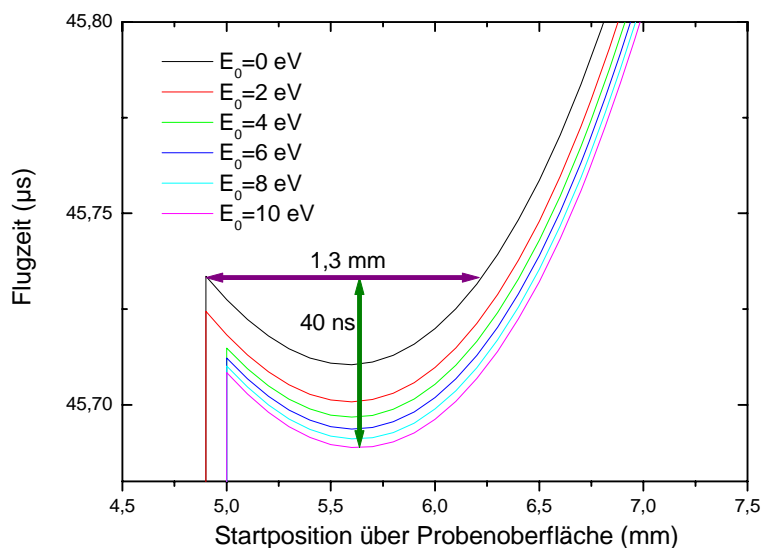


Bild 4.28: Berechnete relative Flugzeiten der Teilchen in TOF-Massenspektrometer als Funktion der Startpositionen über die Probe infolge verschiedener Startenergie (Flugzeitfokussierung 1.Ordnung).

Das Bild 4.29 zeigt, dass das TOF- Massenspektrometer unter Bedingungen der Fokussierung erster Ordnung für verschiedene Startteilchenenergien betrieben wird, d.h. die erste Ableitung der Flugzeit nach der Startposition der Teilchen ist über einen gewissen Bereich Null. Teilchen haben hier in einem Bereich um 0,8 mm über der Probe sehr ähnliche Flugzeiten. Damit ist die Teilchenflugzeit vom Startort über der Probe wenig abhängig. Die tatsächlich mit dem TOF-Massenspektrometer gemessenen Flugzeiten sind im Bild 4.30 dargestellt. Mit den Einstellungen aus Tabelle 4.2 beträgt die ermittelte Zeit für Indiumatom etwa 45 μ s, was sich nur um weniger als 2 % von ausgerechneten Wert (Bild 4.29) unterscheidet. Außerdem präsentiert Bild 4.30 die anderen Flugzeiten des Indiumatoms für unterschiedliche Reflektor- und Bremsspannungseinstellungen. Mit kleiner Variation der Bremsspannung bei konstanter Extraktor- und Reflektorspannung kann man den Startort der Teilchen in einem gewissen Bereich hin- und her- verschieben (Bild 4.31a). Unterhalb 1240 V und oberhalb 1390 V verschwindet die Fokussierung erster Ordnung. Der gleiche Effekt ist zu beobachten bei Variation der Reflektorspannung bei konstanter Extraktor- und Bremsspannung (Bild 4.31b). Hier verschwindet die Fokussierung erster Ordnung unterhalb 2280 V und oberhalb 2570 V. In dieser Arbeit wurde das Flugzeitmassenspektrometer immer in dieser Betriebsart betrieben. Dabei kann man Beiträge von SIMS- und SNMS-Signalen für die gleiche Masse wegen unterschiedlicher Ionisationsorte getrennt in einzelnen Peaks sehen. Bild 4.32 stellt die für diese Betriebsart angelegten Reflektor- und Bremsspannungen für die Ortsfokussierung bei 1 mm oberhalb der Targetoberfläche dar. Die Flugzeitfokussierung 2. Ordnung existiert nur dann, wenn die zweite Ableitung der Flugzeit nach der Startposition dort Null ist, wenn es also einen Sattelpunkt gibt. Dieser

Betriebsart wurde kaum benutzt, weil der TOF bei hoher Reflektorspannung SIMS- von SNMS-Signale nicht unterscheiden kann, sondern in Massenspektrum in einem Peak präsentiert.

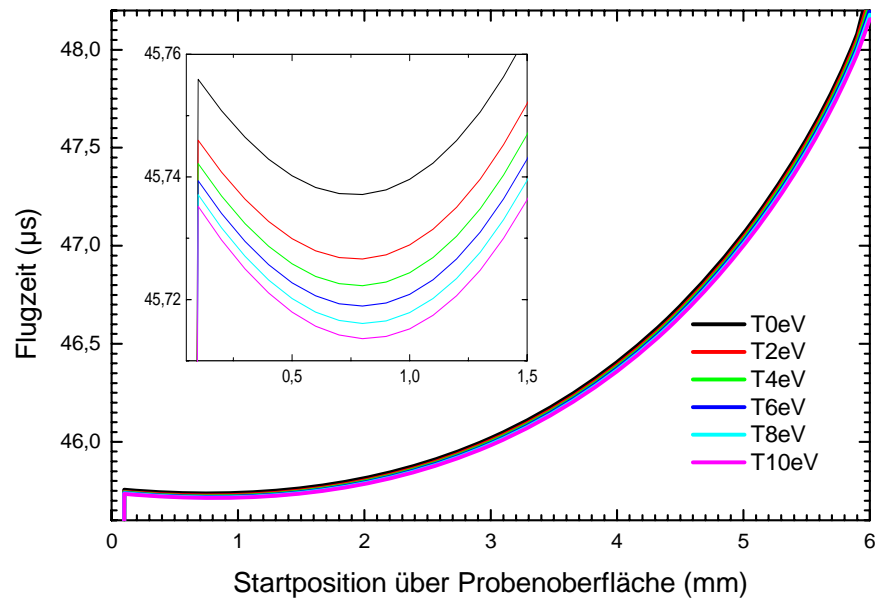


Bild 4.29: Flugzeitfokussierung 1.Ordnung bei der Ionisation 0,75 mm über der Probe.

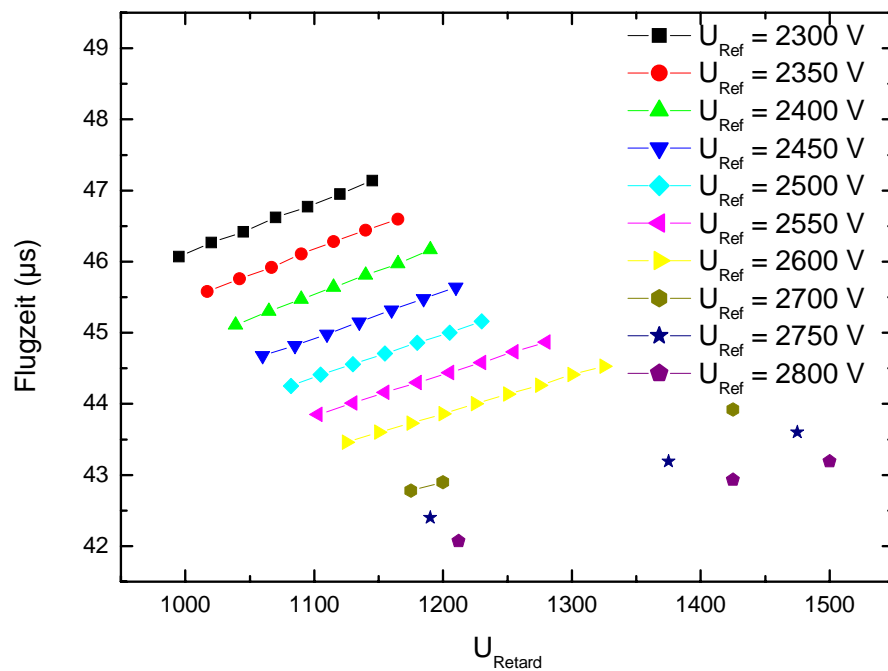


Bild 4.30: Gemessene Flugzeit des Indiumatoms.

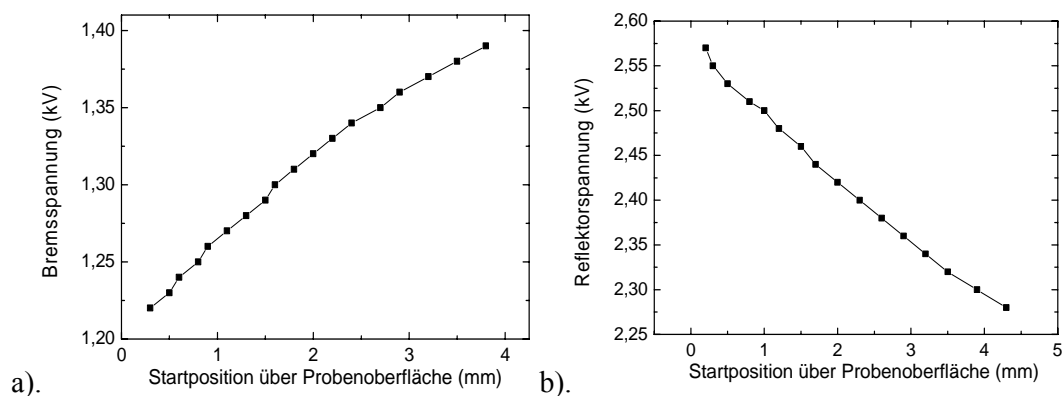


Bild 4.31: Ortsfokussierungsverschiebung bei Änderung von a). Bremsspannung U_{retard} ($U_{\text{extr}} = U_{\text{refl}} = 2,5 \text{ kV}$) und b). Reflektorspannung ($U_{\text{extr}} = 2,5 \text{ kV}$, $U_{\text{retard}} = 1,26 \text{ kV}$.)

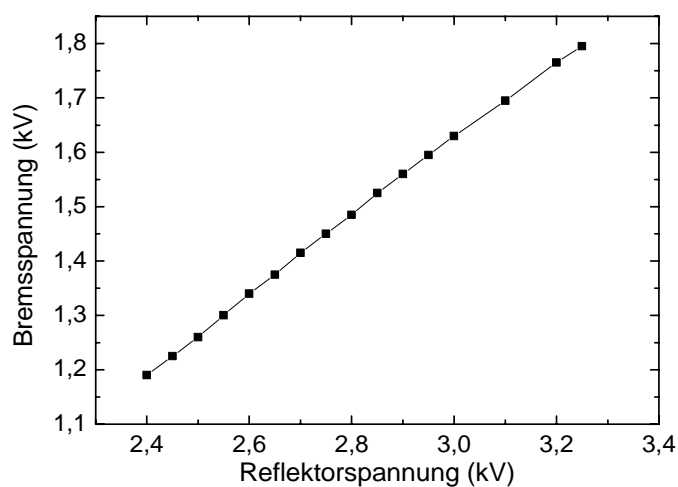


Bild 4.32: Einstellungen des Massenspektrometers für Ortsfokussierung 1mm oberhalb des Targets bei konstant gehaltenen Targetspannung von 2,5 kV.

4.9 Nachweis zerstäubter Teilchen

Nachdem die von der Oberfläche zerstäubten Teilchen den Weg durch das Massenspektrometer zurückgelegt haben, müssen sie detektiert werden. Die Registrierung von Sekundärionen wird durch mehrere Prozesse realisiert. Dazu werden Sekundärionen am Ende der Flugzeitmessung zunächst auf hohe Energien nachbeschleunigt, anschließend an der Oberfläche einer Microchannelplate (MCP) in Elektronen konvertiert, und diese in den Kanälen der Channelplate weiter verstärkt.

4.9.1 Aufbau des MCP-Ionendetektors

Dafür werden zwei Microchannelplates (Bild 4.33) in Chevron-Anordnung (d.h. die Kanäle der beiden Platten einen Winkel bilden) verwendet, die zur Unterdrückung von Ionen- Rückkopplungseffekten dient (Bild 4.34). Solche Effekte (Erzeugung neuer Ionen in der Gasphase oder auf Kanalwänden in Bereich hoher Elektronenraumladung, die einen zusätzlichen Beitrag im Endsignal liefern) können am Ende einzelner Kanäle entstehen. Um die Sättigung der Raumladung zu vermeiden, benutzt man zwei MCP in Chevron-Anordnung. Die Platten haben einen Abstand von 100 μm voneinander. Ein MCP ist die Zusammensetzung winziger Elektronenvervielfacher, die parallel zueinander ausgerichtet sind (Bild 4.33).

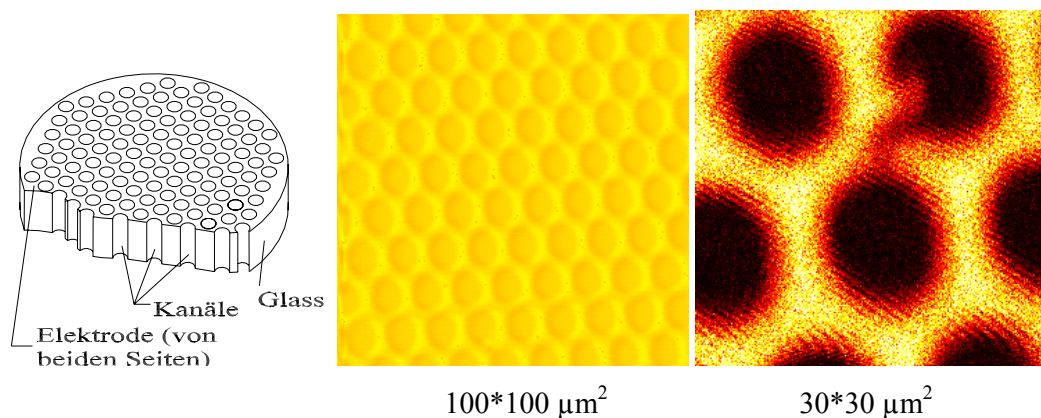


Bild 4.33: Schematische MCP- Darstellung sowie SEM- und SIMS- Aufnahme einer MCP in der TOF-Apparatur.

Auf das MCP treffen die positiven oder negativen Ionen mit einer Energie, die sich aus der kinetischen Energie, bedingt durch die Targetspannung von $\pm 2,5 \text{ kV}$ und der Nachbeschleunigungsspannung bis $\pm 10 \text{ kV}$, die als Beschleunigungsspannung auf oberen Channelplate anliegt, zusammensetzt. Beim Auftreffen, wie schon in Kapitel 3.1 beschrieben wurde, lösen die zu detektierenden Teilchen zum einen aufgrund ihrer potentiellen Energie und zum anderen aufgrund ihrer kinetischen Energie Sekundärelektronen aus, die in der Microchannelplate zu einer

Sekundärelektronenlawine führen. Der Elektronenstrom verstärkt sich durch das Auslösen neuer Elektronen und deren Beschleunigung ständig (Bild 4.34).

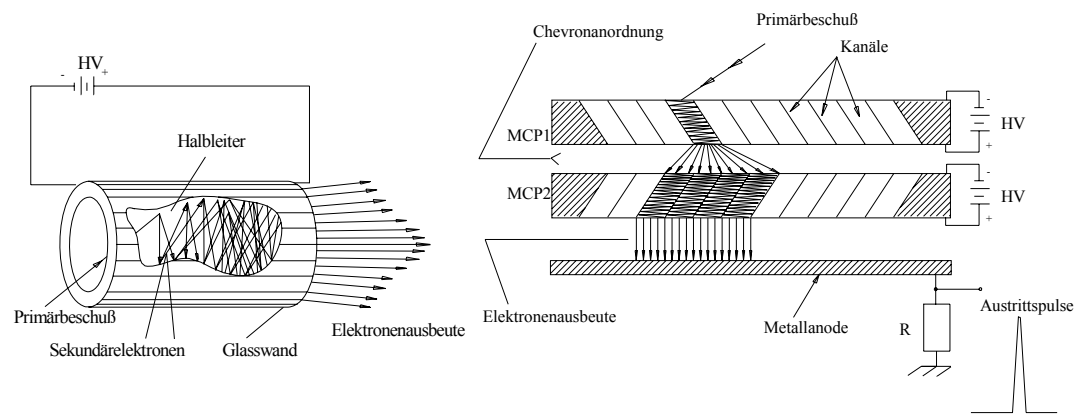


Bild 4.34: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Kanals eines MCP und Chevron-Anordnung [109].

Die hier eingesetzten Microchannelplates sind „Extended Dynamic Range“-Channelplates, deren Gesamtverstärkung mit ca. $8 \cdot 10^7$ bei einer Verstärkungsspannung von 2 kV für 2 MCPs in Chevron-Anordnung angegeben ist. Die Elektronenlawine wird nach dem Durchqueren des Channelplates auf eine Auffangplatte aus Edelstahl in 10 mm Abstand zu dem Channelplate geleitet (Bild 4.34). Durch drei in Reihe geschaltete Batterien mit jeweils 15V liegt der Auffänger auf einem um $U_{nb} = +45V$ höheren Potential zur Elektronenanziehung (Bild 4.35). Der durch die Elektronen bei ihrem Auftreffen auf den Auffänger ausgelöste Strompuls wird über einen 1nF-Hochspannungskondensator ausgekoppelt. Dieser Auskoppelkondensator ermöglicht es, die gesamte Anordnung auf beliebiges Potential zu legen und somit auch negative Ionen oder Elektronen nachzuweisen. Der Strompuls wird über einen 50 Ω -Abschluss nach Erde in einen Spannungspuls umgewandelt, der dann direkt, z.B. mit einem Speicheroszilloskop detektiert werden kann. Dieser Spannungspuls ist 1,6 V hoch und 8 ns breit (für In-Atom). Zwischen der Signalauskopplung und dem PC befinden sich ein oder einige Verstärker, die einen Verstärkungsfaktor von 2, 5, 10, 20, 40 haben und die in unserer Arbeitsgruppe gebaut wurden.

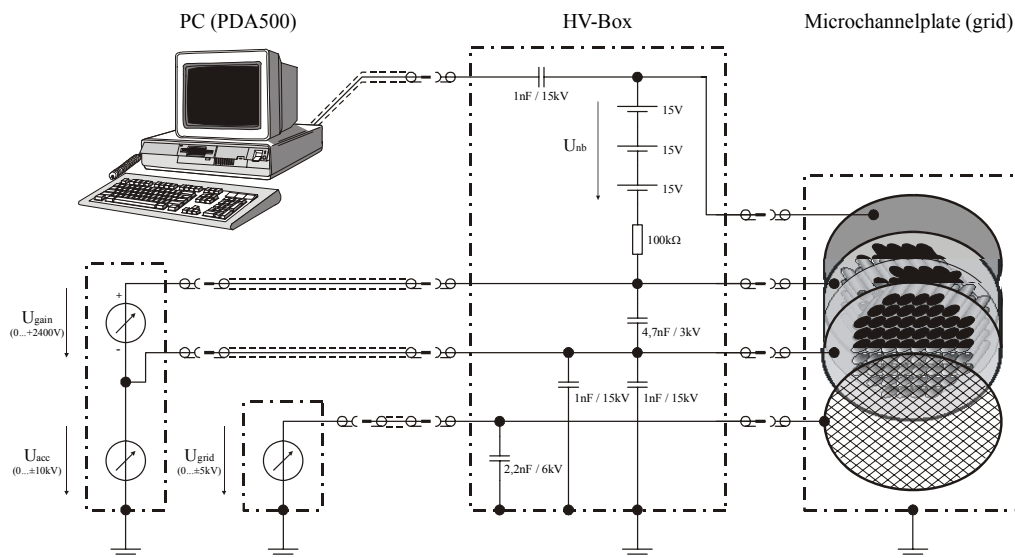


Bild 4.35: Schema der Beschaltung der Microchannelplates zum Nachweis zerstäubter Teilchen.

4.9.2 Beschreibung der Hardware zur Teilchendetektion und –registrierung.

In den PC wird den mit MCP verstärkten Strompuls von einem schnellen Transientenrekorder DA1000 registriert. Die Hardware besitzt zwei Moden zur Teilchendetektion und –registrierung: Analog-Modus TD (*Transient digitiser*, aus engl.: Direkte Digitalisierung) und Einzelteilchen-Zählbetrieb-Modus TDC (*Time-to-Digital-Converter*, aus engl.: Digitale Zeitmessung). In ersten TD-Modus werden die durch den Einschlag eines einzelnen Ions von MCP gelieferte Elektronenstrompulse über 50 Ω Widerstand in die entsprechenden Spannungspulse gewandelt. Der PC summiert alle im Programm einzustellende Anzahl von Akquisitionseignis (hier *shots* genannt) und stellt das Ergebnis als Massenspektrum dar. Ein shot besteht aus einem Primärionenpuls, einem Laserpuls (im SNMS), einem Extraktionspuls, TOF-Akquisition und Datentransfer. Um Speicherplatz zu sparen, werden die Peaks integriert und das Ergebnis als *Counts* gespeichert. Wird eine bestimmte Diskriminatorschwelle im Programm eingesetzt, werden nur diejenigen Peaks registriert, die diese Schwelle überstreiten. Wird eine bestimmte Diskriminatorschwelle im Einzelteilchen-Zählbetrieb TDC eingestellt, ist es möglich die Baseline so zu unterdrücken, dass die Pulse noch registriert werden können. Es wird also immer nur ein Teilchen durch die Detektorelektronik nachgewiesen. Durch die Diskriminierung des Signals ist dieser Registrierungsart relativ unempfindlich gegenüber dem Rauschen des Detektors, und auch die Pulsbreite des Detektorsignals ist unproblematisch. Treffen mehrere Ionen in

einem Analysezyklus auf einen Massenzentral, so kann lediglich ein Ereignis registriert werden. Nach Ablauf der Messzeit erfolgt ein Auslesen der Daten aus dem PC.

Das Messverfahren der Single- und Dual-Beam-Tiefenprofilmessungen ist schon ausführlich in der Diplomarbeit von Tino Roll beschrieben worden [90].

4.9.3 Funktionsweise und Nachweiseffizienz des MCP

In dieser Apparatur werden MCP mit Ø40 mm aktiver Fläche verwendet. Der Durchmesser der einzelnen Kanäle beträgt 10 µm. Die Abstände zwischen den einzelnen Kanälen sind 12 µm. Das MCP hat eine Dicke von 0,6 mm bei einer Neigung der Kanäle von 5°. Die entscheidende Größe der MCP Länge/Durchmesser-Verhältnis der Kanäle ist 60/1. Teilchen, die in die einzelnen Kanälen treffen, können detektiert werden. Dabei beträgt der Bruchteil der offenen Fläche $A_{open} \approx 0,6$. Nur kleiner Anteil der Teilchen, die nicht in die Kanäle treffen, können noch vom Kanal elektrisch angezogen werden.

Bild 4.34 zeigt die Funktionsweise eines einzelnen Kanals eines MCPs. Trifft ein Teilchen auf die Wand eines Kanals des MCP so werden hierdurch im Mittel γ_I Sekundärelektronen ausgelöst. Durch die angelegte Spannung werden diese innerhalb des Kanals beschleunigt und treffen wiederum auf die Wand und lösen selbst wieder im Mittel γ Sekundärelektronen aus. Diese Elektronen werden wiederum beschleunigt und lösen beim Auftreffen auf die Wand ebenfalls wieder γ Elektronen aus usw. Es bildet sich somit eine Kaskade aus, die für den Fall das $\gamma > 1$ zu einer Verstärkung des Elektronensignals führt. Die austretenden Elektronen werden aufgefangen und detektiert.

Wichtigster Parameter des MCP ist seine Verstärkung(Gain) (vgl. Kapitel 3). Sie ist definiert als:

$$G = \frac{\text{Zahl der Elektronen}}{\text{Zahl der Ionen}} = 0 \dots 10^7 \quad \text{Gl. 4.12}$$

Bei der Beschreibung des Signals ist die analoge Messung und Einzelteilchendetektion zu unterscheiden. Bei der direkten oder analogen Messung wird ein Flugzeitmassenspektrum analog aufgenommen und die Detektionszeiten der jeweiligen Ionenarten im TDC gespeichert. Während der Einzelteilchendetektion werden die Signale mit einem Diskriminator aufgearbeitet, d.h. sobald das Signal einen Schwellwert überschreitet wird ein TTL-Puls erzeugt und registriert. Bei sehr großen Signalen kann es zu einer „Sättigung“ des MCP kommen, wenn der Elektronenstrom in den Kanälen beim Auftreffen zu groß wird. Dies führt zu einem Spannungszusammenbruch. Es ändert sich somit die Verstärkung des Signals und das führt zu einer Verfälschung der Ergebnisse.

4.9.4 Analoge Messung

Bei der in dieser Arbeit verwendeten analogen Messung ergibt sich eine Verstärkung des Messsignals aus Gl. 3.1 zu [109]:

$$G = \gamma_I \cdot \gamma^p \cdot A_{open} \quad \text{Gl. 4.13}$$

Hierbei sind γ_I die mittlere ioneninduzierte Elektronenausbeute bei der Wechselwirkung des auftreffenden Ions mit der MCP-Kanalwand, γ die elektroneninduzierte Sekundärelektronenausbeute an der Kanalwand und p eine dimensionslose Zahl der Sekundärelektronen-Vervielfachungszyklen. Wichtige Voraussetzung für Verstärkung ist $\gamma > 1$. γ ist abhängig von der angelegten Channelplatespannung U_{gain} und unabhängig von der Auftreffenergie der Ionen. γ_I hängt von den verwendeten Materialien der Kanalwand und vor allem von der Auftreffenergie bzw. Geschwindigkeit der Ionen und nicht von U_{gain} ab. Die Masse der nachzuweisenden Elemente ist für die Gesamtverstärkung G wichtig [83]. G nimmt in der Regel mit wachsender Masse ab. Bild 4.36 präsentiert solche Faktoren G für unterschiedliche In_n -Cluster. Die Gesamtverstärkung des MCPs kann durch Variation der Channelplatespannung U_{gain} und damit einer Änderung von γ variiert werden:

$$\gamma \propto U_{gain} \quad \text{Gl. 4.14}$$

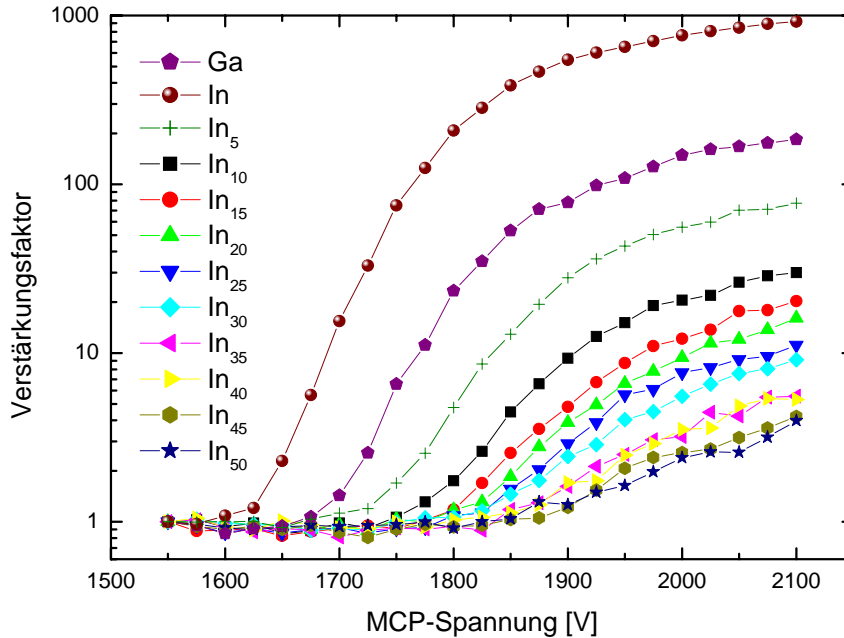


Bild 4.36: Änderung der Verstärkungsfaktoren G für ausgewählte In_n -Cluster bei Anlegung unterschiedlicher Channelplatespannung U_{gain} .

U_{gain} kann man aus technischen Gründen bis zu einem gewissen Wert (um 2,1 kV) erhöhen. Um G zu vergrößern, ist die Nachbeschleunigung der Ionen vor dem Auftreffen auf das MCP notwendig [83,110]. Grund dafür ist die Variation von γ_I mit der Auftreffenergie. Die Untersuchung dieses Effekts wird hier am Beispiel der von einer Indiumoberfläche gesputterter Indiumcluster durchgeführt.

In einer weiteren Betrachtung findet man in der Veröffentlichung von Gilmore und Seah [83] eine einfache Beschreibung, welche den Zusammenhang zwischen der Teilchengeschwindigkeit und der mittleren Elektronenausbeute in Übereinstimmung mit verschiedenen Experimenten wiedergibt:

$$\gamma_I = a \cdot v_i \cdot \left(1 - \left(\frac{1}{1 + (v/v_0)^k} \right)^{1/k} \right) \quad \text{Gl. 4.15}$$

Hierbei ist a ein Anpassparameter, v_i die Geschwindigkeit des Primärteilchens, v_0 eine Grenzgeschwindigkeit “*straight line threshold velocity*“ (Kapitel 3.1.2), und k ein Exponent. Auch v_0 und k sind Anpassparameter.

Wie schon in Kapitel 3.1 erwähnt wurde, tragen nicht nur kinetische, sondern auch potentielle Emission zur Gesamtelektronenausbeute γ_I bei:

$$\gamma_I = \gamma_I^k + \gamma_I^p \quad \text{Gl. 4.16}$$

wobei γ_I^k kinetische Elektronenausbeute und γ_I^p potentielle Elektronenausbeute sind. Die Gl. 4.15 präsentiert nur γ_I^k . Mit Annahme, dass γ_I von der Gainspannung des MCP unabhängig ist und v_i bei gleicher Auftreffenergie von der Masse abhängt, wird bei der Untersuchung gesputterter Indiumcluster davon ausgegangen, dass der Cluster beim Auftreffen auf die Kanalwand in n einzelne Atome zerfällt, von denen jedes eine kinetische Elektronenemission nach Gl. 4.15 erzeugt:

$$\gamma_I^k = a \cdot n \cdot v_i(n) \cdot \left(1 - \left(\frac{1}{1 + (v_i(n)/v_0)^k} \right)^{1/k} \right) \quad \text{Gl. 4.17}$$

Gemessen wird der Einfluss einer Nachbeschleunigung der Ionen vor dem Auftreffen auf das MCP. Das Signal verändert sich dabei um den Faktor:

$$\frac{S(v_i)}{S(v_j)} = \frac{G(v_i)}{G(v_j)} = \frac{\gamma_1(v_i)}{\gamma_1(v_j)} = \frac{a \cdot n \cdot v_i \cdot \left(1 - \left(\frac{1}{1 + (v_i/v_0)^\kappa} \right)^{1/\kappa} \right) + \gamma_1^p}{a \cdot n \cdot v_j \cdot \left(1 - \left(\frac{1}{1 + (v_j/v_0)^\kappa} \right)^{1/\kappa} \right) + \gamma_1^p} \quad \text{Gl. 4.18}$$

wobei sowohl v_{ij} als auch γ_1^p von der Clustergröße abhängen können. Die Parameter a , v_0 und κ sollten jedoch für alle Clustergrößen gleich sein, da sie die kinetische Elektronenemission durch ein einzelnes Indiumatom beschreiben.

Laut Sternglass erwartet man auch eine kleine Absenkung von γ mit MCP-Temperaturerhöhung infolge der Verkleinerung der freien Weglänge der Elektronen [75].

4.9.5 Einzelteilchendetektion

Im Unterschied zur analogen Messung muss man bei der Einzelteilchendetektion die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen detektiert wird, berücksichtigen. Nach [110,111] ergibt sich eine Beschreibung zu:

$$W = 1 - P_{01}(\gamma_1) \cdot (1 + K(\gamma_1, \gamma)) \cdot A_{open} \quad \text{Gl. 4.19}$$

Hier ist $P_{01}(\gamma_1)$ die Wahrscheinlichkeit, dass das Primärteilchen kein Elektron auslöst und $K(\gamma_1, \gamma)$ die Wahrscheinlichkeit, dass die Kaskade im Folgenden zum Erliegen kommt. In dem hier vorliegenden Fall wird davon ausgegangen, dass wenn ein Primärteilchen ein Elektron auslöst, dieses auch verstärkt und nachgewiesen wird und somit $K(\gamma_1, \gamma) \approx 0$ ist. Die Verteilung der emittierten Sekundärelektronen innerhalb eines Channelplates kann nach Seah et al. [83,111] mit einer Poissonverteilung beschrieben werden. Bei den hier durchgeführten Betrachtungen wird davon ausgegangen, dass dies auch für die Emission der Sekundärelektronen durch die Primärteilchen zutrifft. Hiermit vereinfacht sich Gl. 4.19 zu:

$$W = 1 - \exp(-\gamma_1) \quad \text{Gl. 4.20}$$

Das Signalverhältnis $S(v_1)/S(v_2)$ für Einzelteilchendetektion ist:

$$\frac{S(v_1)}{S(v_2)} = \frac{W(v_1)}{W(v_2)} = \frac{1 - \exp \left(-a \cdot n \cdot v_1 \cdot \left(1 - \left(\frac{1}{1 + (v_1/v_0)^\kappa} \right)^{1/\kappa} \right) \right)}{1 - \exp \left(-a \cdot n \cdot v_2 \cdot \left(1 - \left(\frac{1}{1 + (v_2/v_0)^\kappa} \right)^{1/\kappa} \right) \right)} \quad \text{Gl. 4.21}$$

Die Pulshöhenverteilung der Strompulse am Ausgang des MCP muss von der Diskriminatorschwelle bis unendlich integriert werden. Dies führt dazu, dass nur ein gewisser Bruchteil aller Kaskaden detektiert wird, was aber in $K(\gamma_l, \gamma)$ berücksichtigt werden kann. Zentrale Annahme dabei ist $K(\gamma_l, \gamma) < 1$.

In Kapitel 5.4 wird die Nachweiseffizienz des MCP weiter diskutiert und experimentelle Daten für positiv und negativ geladene Sekundärion vorgestellt.

4.10 Messablauf und Steuerung

Im nächsten Abschnitt sollen die wichtigsten Eigenschaften des zeitlichen Ablaufs des Messvorgangs betrachtet werden. Die Hauptsteuerung der gesamten Messungen und Erfassung der Messwerte wird von einem PC übernommen. Die Steuerung wird mit einer in der Arbeitsgruppe programmierten Visual C++ Software realisiert. Diese steuert die angeschlossenen Komponenten wie Reflektor- und Bremsspannungen des Massenspektrometers, Analyse- und Sputterionenkanone, Elektronenquelle, Betriebs- und Beschleunigungsspannungen für den MCP-Detektor. Die Datenerfassung erfolgt mit einem PDA1000-Transientenrekorder und speichert diese zur weiteren Auswertung auf dem PC. Die Steuerung des genauen zeitlichen Ablaufs wird hierbei vom programmierbaren digitalen Zeitgeber (*Stanford Research Systems DG 535*) übernommen. Dieser hat einen internen sowie auch einen externen Trigger und vier weitere Ausgänge (mit A bis D bezeichnet) die mit einer Zeitauflösung von einer 10^{-12} s zueinander eingestellt werden können. Die gesamte Zeitfolge wird auf den Ausgang C, der gleichzeitig den Schaltvorgang der Probenspannung steuert und als Triggersignal für den Wandler dient, bezogen. Das Signal zur Steuerung der Probenspannung wird mit Hilfe eines zusätzlichen digitalen Zeitgebers auf etwa 5 μ s verlängert, welcher über eine sehr schnelle Einschaltflanke und Ausschaltflanke (jeweils etwa 10ns) verfügt. Diese Verlängerung ist notwendig, damit gewährleistet ist, dass das Probenpotential eingeschaltet bleibt bis alle Teilchen (auch Cluster großer Masse) die Extraktionsstrecke komplett durchlaufen sind. Hierzu benötigt zum Beispiel ein Cluster bestehend aus 130 Indium Atomen bei einer Extraktionsstrecke $d_e = 10$ mm, einem Startort $x = 1$ mm oberhalb der Probenoberfläche und einer hier typischen Targetspannung von +2500 V laut

$$t = l \sqrt{\frac{2m}{qU}} \quad \text{Gl. 4.22}$$

etwa 3.2 μ s. Erst dann kommt es zur Steuerung des schnellen Hochspannungsschalters (*Behlke HTS 61*), dessen elektrischer Schaltplan auf Bild 4.37 dargestellt ist.

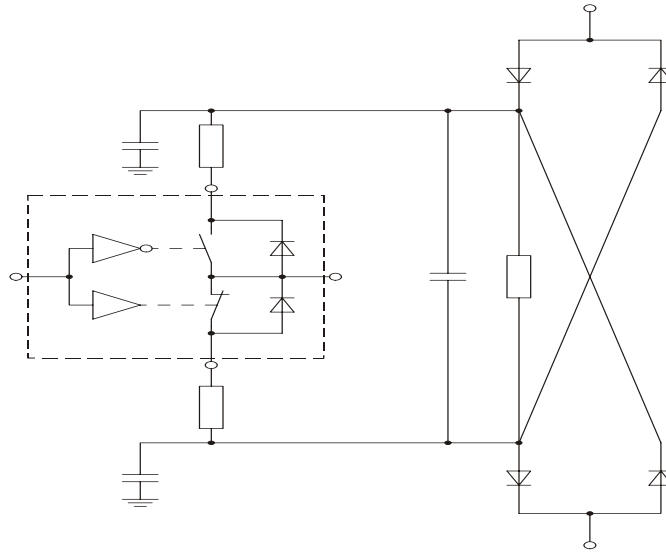


Bild 4.37: Beschaltung des schnellen Hochspannungsschalters Behlke HTS 61 für bipolaren Betrieb.

Die Ausgänge A und B werden zur Steuerung des Primärionenbeschusses als Start- bzw. Endpulstrigger t_p verwendet. Die Einstellung ist hierbei so gewählt, dass möglichst gleichzeitig mit dem Schalten des Probenpotentials der Primärbeschuss beendet ist. Tatsächlich ist die Ionenpulsdauer um 30-70 ns kürzer (Bild 4.14). Hierzu muss die Flugzeit der Primärionen durch die Kanone berücksichtigt werden. Die Flugzeit, die von der Ionenenergie abhängt, kann man mit Hilfe der Gl. 4.22 berechnen. Die Flugzeitstrecke l ist der Abstand zwischen der Extraktionsblende in der Ionenquelle und der Targetoberfläche. Die mit dem Speicheroszilloskop gemessene Flugzeit t_{flug} beträgt 970 ns für 25 keV Ga^+ -Ionenbeschuss. Diese Zeit wird in der Software eingestellt und für andere Energien automatisch korrigiert. Dies führt dazu, dass das Triggersignal etwa 2 μs vor C erfolgt. Die Beschusspulslänge wird nun mittels A eingestellt, wobei der Trigger etwa 880 ns vor B erfolgt. Mit einer Beschusspulslänge von 10 μs ist sichergestellt, dass selbst für die größten Cluster gewährleistet ist, dass sich Teilchen aller Eigenenergien im Ionisationsbereich des Lasers befinden. Als letztes wird der Laser mit D gesteuert. Die entstehende Verzögerung zwischen Lasertriggersignal und tatsächlichen Laserpuls (in der Software „laser fire delay“ genannt), die von Laser zu Laser wegen des technischen Aufbaus unterschiedlich ist und von der Laser-Reprate und betriebener Hochspannung abhängt, beträgt hier 3.8 μs . Das Triggersignal D erfolgt deshalb 3,8 μs vor C, so dass der Laser unter Berücksichtigung einer kleinen Laufzeitverzögerung bis zum eigentlichen Hochschalten der Probe von etwa 10-20 ns kurz vor bzw. nahezu gleichzeitig mit diesem erfolgt. Nach der Ionisation werden die Teilchen im TOF nach ihren Massen selektiert und mit dem PC aufgezeichnet. Die typischen Werte zur Aufnahme von Flugzeitmassenspektren sind hier noch einmal zusammengetragen:

$$A = B - t_p = B - 10 \mu\text{s} \quad \text{für einen } 10 \mu\text{s} \text{ Primärionenpuls}$$

$$B = C - t_{\text{flug}} = C - 970 \text{ ns}$$

$$C = T_0 + 15 \mu\text{s}$$

$$D = C - 3.8 \mu\text{s}$$

Hier ist T_0 ein interner Triggerausgang, relativ zu den andere Ausgänge programmiert werden können. C wird von der Software groß genug gehalten, damit keine Delayzeit negativ wird. Die Software benutzt eigene Bezeichnungen für zeitliche Einstellungen: „Ion Pulse Width“ ist die Breite des Ionenpulses; „Stage Delay“ ist die Delayzeit zwischen Ende des Primärionenpulses (180 ns) und dem Extraktionspuls; „Laser Delay“ ist Verzögerungszeit zwischen Primärpuls und Laserpuls (3800 ns). Die in der Software genannten 'Switching Delays' repräsentieren die Schaltzeiten der beiden Hochspannungsschalter für die Ionenkanone und für das Targetpotential die auf 180 ns eingestellt sind.

Um ein Massenspektrum zu erhalten, werden mehrere Einzelmessungen mit dem PC gemittelt, ausgelesen, zur Kontrolle dargestellt und gespeichert.

Der Startzeitpunkt der Ionen im TOF wird entweder durch den Zeitpunkt der Extraktion oder über den Laserpuls festgelegt. Im ersten Fall wird die Extraktionsspannung erst kurz nach dem Laserpuls an die Probe eingeschaltet. Die Photoionen bewegen sich zunächst aufgrund ihrer kinetischen Energie langsam in Richtung des Spektrometers und extrahieren erst mit Anlegen des Feldes. Der Zeitnullpunkt der Flugzeit ist hier durch das Einschalten der Extraktionsspannung bestimmt. In zweiten Fall wird die Extraktionsspannung bereits kurz vor dem Laserpuls eingeschaltet. Damit werden die gebildeten Photoionen sofort mit der Ionisation in das Massenspektrometer extrahiert. Der Zeitnullpunkt der zu messenden Flugzeit stimmt mit dem Beginn des Laserpulses überein. Weil die beiden Fälle eindeutig unterscheidbar sind, können die Triggerzeiten für Laser und Extraktion so eingestellt werden, dass Ionisation und Extraktion etwa gleichzeitig erfolgen.

4.11 Photoionisation

Um die Wechselwirkung von ultravioletter Strahlung von einem Laser mit gesputterten Teilchen in einem einfachen theoretischen Modell zu beschreiben, müssen die folgenden verschiedenen Prozesse betrachtet werden:

- Ionisation eines neutralen Clusters
- Fragmentation eines neutralen Clusters unter Entstehung mehrerer kleinerer neutraler Cluster
- Fragmentation eines bereits ionisierten Clusters durch die Absorption eines weiteren Photons
- Ionisation und Fragmentierung durch die Absorption eines Photons

4.11.1 Gemessenes Photoionensignal als Funktion der Laserintensität

Die entsprechenden Raten für Ionisation und Fragmentation mit einem Photon sind proportional zum jeweiligen Wirkungsquerschnitt der betrachteten Clustergröße und zu der eingestrahlt Laserintensität:

$$R_{I,F_0,F_i} = \frac{P_L}{h\nu} \sigma_{I,F_0,F_i} \quad \text{Gl. 4.23}$$

Dabei entspricht P_L der Laserleistungsdichte, $h\nu$ der Photonenenergie, σ_I , σ_{F_0} und σ_{F_i} dem Wechselwirkungsquerschnitt für Ionisation und Fragmentation eines neutralen bzw. eines schon ionisierten Clusters.

Das zeitliche Laserprofil $t_i = \int F(t)dt$ wird als rechteckförmig angenommen, d.h. während der Laserpulsdauer wird eine konstante Laserleistung vorausgesetzt. Zudem werden alle Absorptionsprozesse höherer Ordnung zur Beschreibung der Teilchendichten von neutralen und positiv geladenen Clustern im Wechselwirkungsvolumen von Laserstrahl und zerstäubten Teilchen vernachlässigt. Die Nachionisierungswahrscheinlichkeit hängt von der Laserleistungsdichte ab:

$$\alpha_x^0 = \alpha_x^0(P_L) \quad \text{Gl. 4.24}$$

Für die Einphotonenionisation (SPI) gilt:

$$\alpha_x^0(P_L) \propto 1 - \exp\left(-\sigma_i \cdot \frac{\Delta t_{laser}}{h\nu} \cdot P_L\right) \quad \text{Gl. 4.25}$$

Hierbei ist Δt_{laser} die Laserpulslänge. Bei sehr großer Laserintensität erreicht die Nachionisierungswahrscheinlichkeit den Wert 1. Dieser Sättigungseffekt kann sehr

einfach gemessen und für alle In_n -Cluster erreicht werden [112]. Für die Multiphotonenionisation (MPI) gilt:

$$\alpha_x^0(P_L) \propto 1 - \exp\left(-\sigma_i^{(l)} \cdot \frac{\Delta t_{\text{laser}}}{h\nu} \cdot P_L^{(l)}\right) \quad \text{Gl. 4.26}$$

Die letzte Gl. 4.26 stimmt aber in der Regel nicht mit dem Sättigungsverhalten der gemessenen Signale überein, da generalisierte Querschnitte $\sigma_i^{(l)}$ für nichtresonante MPI sehr klein sind, so dass sich Überlagerungen mit resonanzverstärkten Signalen aus fragmentierten Clustern ergeben.

4.11.2 Tatsächlich gemessenes Photoionensignal

Die Zahl N der gesputterten Teilchen aus der Oberfläche während des Ionenbeschusses mit Strom I_p und Zeitlänge dt' ist:

$$N = I_p \cdot Y \cdot dt' \quad \text{Gl. 4.27}$$

Die Anzahl der Teilchen, die in einem Abstand r von dem Target zu einer bestimmten Zeit t detektiert werden können, besteht aus zwei Teilen: die Teilchenanzahl innerhalb eines Bereiches Δr um r zu einer gewissen Zeit t

$$\Delta N^{(1)} = I_p Y_X dt' \cdot f(\theta, \varphi) \Delta \Omega \cdot f(v) \frac{\partial v}{\partial r} \Delta r \quad \text{Gl. 4.28}$$

und die Teilchenanzahl in einem Abstand r während der Laserpulsdauer Δt

$$\Delta N^{(2)} = I_p Y_X dt' \cdot f(\theta, \varphi) \Delta \Omega \cdot f(v) \frac{\partial v}{\partial t} \Delta t \quad \text{Gl. 4.29}$$

Der erste Betrag heißt Dichtenanteil wegen seiner Proportionalität zur Dichte der gesputterten Teilchen im Abstand r zum Zeitpunkt t . Der zweite Summand wird mit Flussanteil bezeichnet, da dieser proportional zum gesputterten Fluss an Teilchen im Abstand r ist. Der Gesamtteilchenanzahl, der zur Nachionisation vorhanden ist, beträgt:

$$\Delta N^{(total)}(t) = I_p Y_X \cdot f(\theta, \varphi) \Delta \Omega \cdot \int_{-t_p}^0 f(v) \frac{v}{r} [\Delta r + v \Delta t] dt' \quad \text{Gl. 4.30}$$

Um das Gleichgewicht zwischen den zwei Beiträgen zu ermitteln, definiert man eine kritische Geschwindigkeit durch

$$v_{crit} = \frac{\Delta r}{\Delta t} \quad Gl. 4.31$$

Man sieht, dass für Emissionsgeschwindigkeiten $v \ll v_{crit}$ der Dichteanteilbeitrag vorherrscht, während für $v \gg v_{crit}$ der Fluss der Teilchen über das Ionisierungsvolumen wichtig werden kann. Das gemessene Photoionensignal ist damit ein Integral über die Primärpulsdauer τ .

$$S = \int_{\tau} \left[\langle p_i^{(1)} \rangle \cdot \Delta N^{(1)} + \langle p_i^{(2)} \rangle \cdot \Delta N^{(2)} \right] dt, \quad Gl. 4.32$$

$\langle p_i^{(1)} \rangle, \langle p_i^{(2)} \rangle$: Mittlere Ionisationswahrscheinlichkeiten von Fluss- und Dichteanteil der betrachteten Teilchen.

Die Ionisationswahrscheinlichkeit p_i gesputterter Neutralteilchen hängt von der Wechselwirkungsdauer der Teilchen mit der ionisierenden Strahlung ab:

$$p_i = 1 - \exp \left\{ -\frac{t_i}{t_{sat}} \right\} \quad Gl. 4.33$$

Dabei ist t_i Wechselwirkungszeit der Teilchen mit dem Laserstrahl und $t_{sat} = \frac{h\nu}{(\sigma_i P_L)}$.

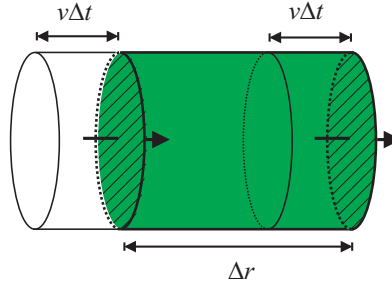


Bild 4.38: Neutralteilchenfluss durch das Ionisationsvolumen.

Wenn die Neutralteilchen während der Laserpulsdauer Δt um weniger als die Strecke Δr mit konstanter Geschwindigkeit durchfliegen (Bild 4.38), beträgt die Ionisationswahrscheinlichkeit für Dichte- und Flussanteil mit der Annahme, dass so viele Neutralteilchen ohne ionisiert zu werden das Ionisationsvolumen verlassen, wie neue hinzukommen (nur für kleine Laserintensität):

$$\langle p_i^{(1)} \rangle = \left(1 - \frac{v\Delta t}{2\Delta r}\right) \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{t_{sat}}\right)\right) \quad Gl. 4.34$$

$$\langle p_i^{(2)} \rangle = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{t_{sat}}\right)\right) \quad Gl. 4.35$$

Die Berücksichtigung von beiden Anteilen lässt jetzt das gesuchte Signal S wie folgt schreiben:

$$S = \int_{\tau} f(v) \cdot \frac{v}{r} \cdot \Delta r \, dt \quad Gl. 4.36$$

Aus der Gl. 4.30 und Gl. 4.36 kann man jetzt die SNMS-Gleichung für das Element X schreiben:

$$S_X = I_p \cdot Y_X \cdot \alpha_X^0 \cdot \underbrace{f(\theta, \varphi) \cdot \frac{\Delta V}{r^2} \cdot T \cdot \int_{v_{min}}^{v_{max}} \frac{f(v)}{v} dv}_{\eta_X^0} = I_p \cdot Y_X \cdot \alpha_X^0 \cdot \eta_X^0 \quad Gl. 4.37$$

Hier sind Y_X die partielle Zerstäubungsausbeute der Teilchensorte X und η_X^0 der Geometriefaktor, der den Überlapp zwischen dem Ionisationsvolumen und der Wolke aus gesputterten Neutralteilchen beschreibt.

Eine weitere ausführliche theoretische Beschreibung des Laser-SNMS-Signals kann man in „TOF-SIMS“-Buch in Kapitel „Laser Positionisation/Fundamentals“ von Andreas Wucher finden [112].

Ein wichtiger Parameter des Massenspektrometers, der das Verhältnis der detektierten zu zerstäubten Teilchen darstellt, ist der Empfindlichkeitsfaktor:

$$D_X = \alpha_X^0 \cdot \eta_X^0 \quad Gl. 4.38$$

Es ist technisch schwierig die Absolutwerte D_X zu finden. Deshalb wird ein auf Basis einer Standard(*Referenz*)probe mit bekannten Zusammensetzung bestimmter relativer Empfindlichkeitsfaktor benutzt:

$$D_X^{rel} = \frac{D_X}{D_{ref}} \quad Gl. 4.39$$

Die relativen Empfindlichkeitsfaktoren für das hier verwendete TOF-Massenspektrometer wurden in Rahmen der Diplomarbeit von Tino Roll ausgerechnet [90].

Während Probenanalyse ist es auch wichtig, möglichst viele Teilchen pro gesputtertem Volumen nachzuweisen, was die Transmission des TOF-Massenspektrometers charakterisiert. Die *Nachweiseffizienz (Useful Yield)* $NE(A)$ eines Elements A ist definiert als Verhältnis der Anzahl $N(A)$ pro Zeiteinheit nachgewiesener Atome A zur Anzahl N_p pro Zeiteinheit gesputterter Atome A :

$$NE(A) = \frac{N(A)}{N_p \cdot c(A) \cdot Y_{tot}} \quad \text{Gl. 4.40}$$

Mit *Useful Yield* kann beschrieben werden, wie viele Teilchen eines Elements A aus einem gegebenen Volumen V bei einer bestimmten Konzentration $c(A)$ nachgewiesen werden können.

5 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden ausgehend von den verschiedenen in der Einleitung geschilderten Fragestellungen die mit dem im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Aufbau erhaltenen experimentellen Ergebnisse und detaillierter Charakteristik der TOF-Apparatur präsentiert.

Dieses Kapitel präsentiert folgende Ergebnisse:

- Messungen zur Charakterisierung der Eigenschaften des Flugzeitmassenspektrometers;
- Messungen zur Bestimmung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren verschiedener Elemente am Beispiel der NIST-Standard-Legierung;
- Messungen zur *Useful Yield* an In-Atomen und Clustern;
- Messungen zur Nachweiseffizienz des Detektionssystems als Funktion der Masse der nachzuweisenden Teilchen am Beispiel zerstäubter In_n -Cluster;
- Messungen zur Bestimmung der energiespektralen Ionisierungswahrscheinlichkeit $\alpha^+(E)$ zerstäubter Atome am Beispiel der In-Atome;
- Messungen zur Photoionisation zerstäubter organischer Moleküle am Beispiel von L-Tryptophan.

5.1 Erzeugung der großen Cluster

Die Grundlage aller nachfolgend dargestellten Ergebnisse ist der massen- und energieselektive Nachweis zerstäubter neutraler Teilchen mittels des Flugzeitmassenspektrometers. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Serien von Flugzeit-Massenspektren aufgenommen.

Das Bild 5.1 zeigt in halb-logarithmischer Auftragung durch Anwenden der Beziehung $t \propto \sqrt{m}$ beispielhaft das Flugzeit-Massenspektrum unter Ga^+ -Beschuss (25 keV) zerstäubter neutraler Indiumcluster, die mit UV-Strahlung der Wellenlänge 193 nm bei einer Intensität von $5 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ nachionisiert werden. Der Nachweis aller Cluster erfolgte über die direkte Digitalisierung des vom MCP gelieferten Strompulses.

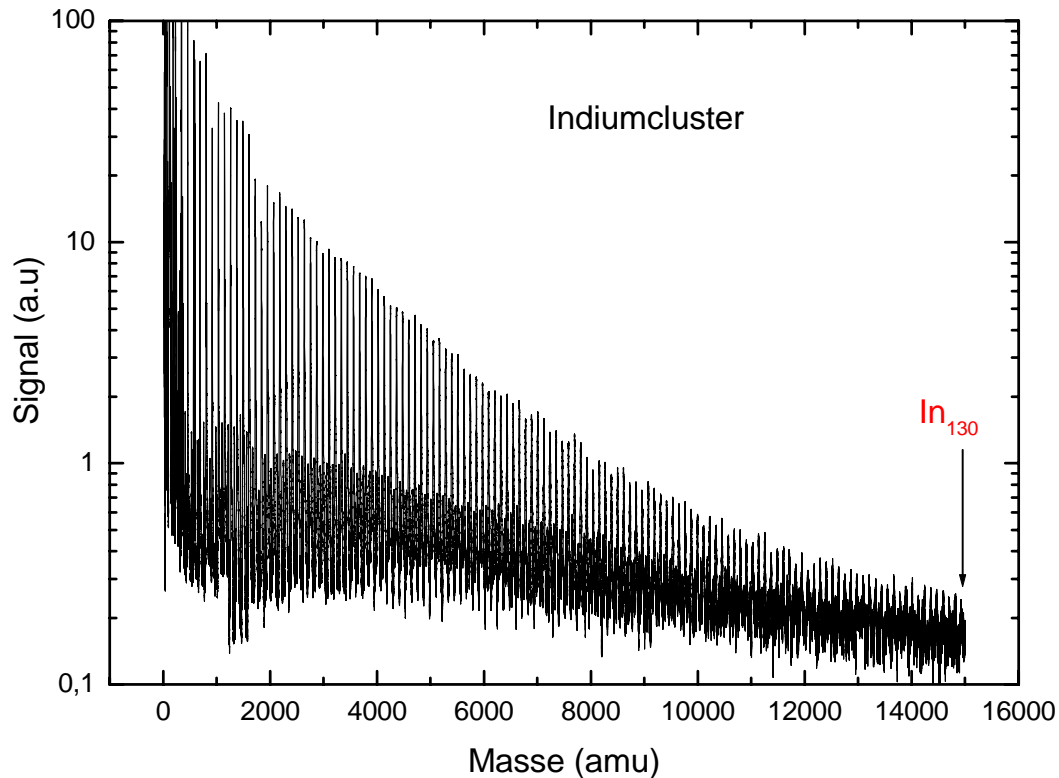


Bild 5.1: Flugzeit-Massenspektren zerstäubter In-Cluster unter Ga^+ -Primärionenbeschuss mit 25 keV.

Hier beträgt der tatsächliche dynamische Bereich etwa 3 Größenordnungen, da der Peak des Atoms gesättigt ist. Es ist jedoch darauf zu achten, dass Teilchen aller Energien für den Nachweis zur Verfügung stehen. Der Beschuss muss so erfolgen, dass Teilchen aller Teilchenenergien und alle Größen im Bereich der Nachionisation anzutreffen sind. Die Ionisierungsenergien aller Indium-Cluster liegen im Bereich von 4,8 bis 5,6 eV [68]. Deshalb weisen die jeweiligen Signalintensitäten der verschiedenen

Clustergrößen einen streng monotonen Abfall mit wachsendem n auf. In den hier durchgeführten Experimenten wurde eine sehr lange Beschusspulslänge von 10 μs gewählt, um sicherzustellen, dass vor allem sehr große, und damit sehr langsame Cluster noch detektiert werden können. Mit dem hier typischerweise verwendeten Abstand von etwa 1 mm zwischen Probe und Ionisationslaser können z.B. theoretisch immer noch zerstäubte Agglomerate bestehend aus 100 Indium Atomen und einer kinetischen Energie von etwa 2 meV nachgewiesen werden. Es wird zwar nicht davon ausgegangen, dass Teilchen einer solchen geringen Energie einen relevanten Beitrag zum gemessenen Signal erbringen, dennoch ist somit sichergestellt, dass sowohl extrem große als auch sehr langsame Cluster nachgewiesen werden können. Bei dieser Messung findet eine Mittelung über 100000 Lasershots statt. Damit ist die erzielte Statistik vor allem bei den sehr großen Clustern schon hinreichend akzeptabel. Die Massenspektren haben für den gesamten Bereich eine typische Massenauflösung von etwa 700.

Vor allem wäre es wichtig, die Wirkung des gesättigten Atompeaks auf dem gesamten Flugzeitmassenspektrum nachzuprüfen. Diese so genannte Channelplatesättigung tritt dann auf, wenn nach der Sekundärelektronen-Vervielfachung der vom Channelplate gesendete Spannungspuls nicht mehr proportional zur Anzahl der auf das Channelplate treffenden Teilchen ist, weil durch den hohen Sekundärelektronenstrom am MCP-Ausgang die Verstärkungsspannung zusammenbricht. Um die Sättigung zu vermeiden, muss das Atom ausgeblendet sein. Dafür wurde auf dem transparenten Netz vor dem MCP, das eigentlich für die Nachbeschleunigung der detektierten Teilchen dient, eine positive gepulste Spannung angelegt. Die Pulslänge beträgt dabei 46 μs . Die Startzeit des HV-Pulses wurde so gewählt, dass alle Teilchen mit Masse zwischen 45 und 160 amu in Massenspektrum ausgeblendet werden können.

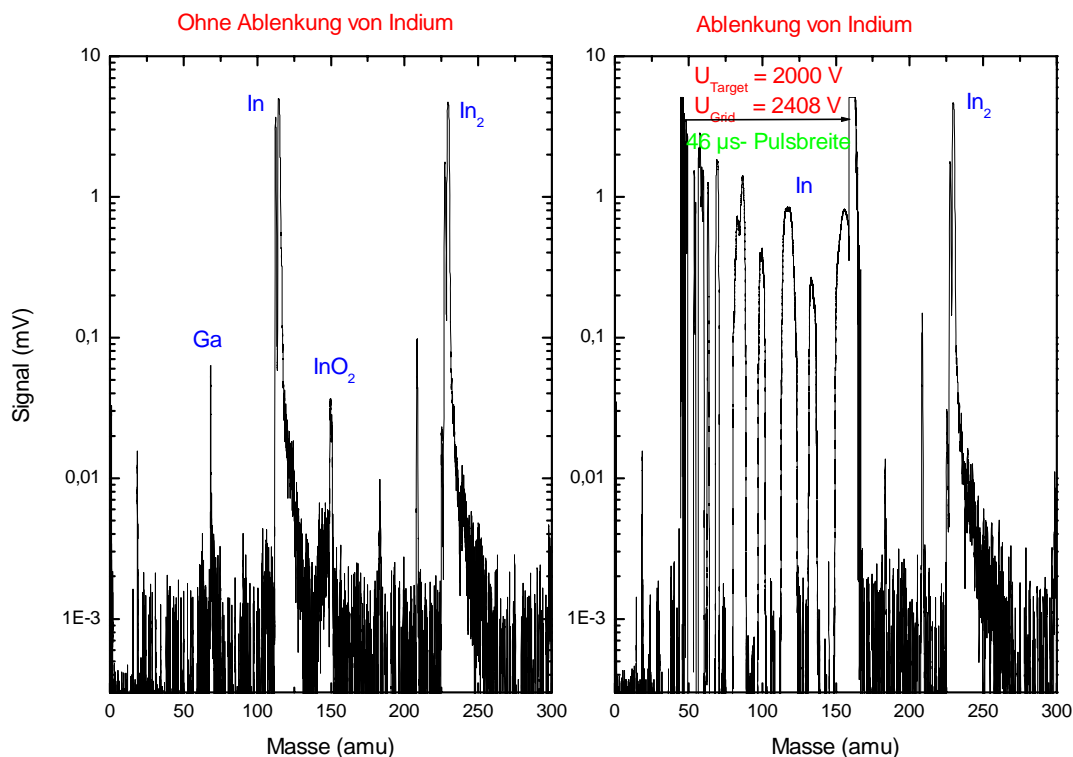


Bild 5.2: Wirkung der Ablenkung vom Atomsignal auf das SIMS-Dimersignal von Indium.

Das Bild 5.2 stellt die auf dem MCP registrierte Intensität vom SIMS-In₂-Signal ohne und mit Ablenkung vom In-Signal dar, worauf das Signal mit Hilfe des Vorverstärkers um den Faktor 200 erhöht wurde. Aus dem Bild 5.2 kann man entnehmen, dass die Höhe vom Dimersignal im zweiten Spektrum nicht geändert wurde, obwohl der Indiumpeak in erstem Spektrum völlig gesättigt ist, was aus der vergleichbaren Höhe von beiden Isotopen In¹¹³ und In¹¹⁵ folgt. Aufgrund des Felddurchgriffes durch die Maschen des hochtransparenten Gitters kommt es zum Rauschen. Dieses erscheint als zusätzliche Peaks im zweiten Spektrum. Es gibt offensichtlich keine Gain-Sättigung des MCP's. Der Grund, dass der Atompeak ohne Ablenkung gesättigt ist, sind die in der Reihe nach am MCP benutzten 20:1- und 10:1-Signalverstärker. Sie sind so konfiguriert, dass das Signal 5 V nicht übersteigt, weil die Transientenrekorderkarte DA1000 dabei beschädigt werden kann. Das Atomsignal erreicht diesen Wert bei kleinerer Verstärkung, während alle anderen Peaks eine größere Verstärkung benötigen.

Das Bild 5.3 stellt die notwendigen Spannungen für die In-Atom-Ablenkung in Abhängigkeit von der Targetspannung dar. Diese Spannungen wurden so gewählt, dass das Indiumsignal nur 5-6 % seines ursprünglichen Wertes beträgt. Dabei wurde auf das transparente Netz eine konstante Spannung angelegt. Wie die Messung zeigt, braucht man immer deutlich höhere Spannungen als das Startpotential der Teilchen.

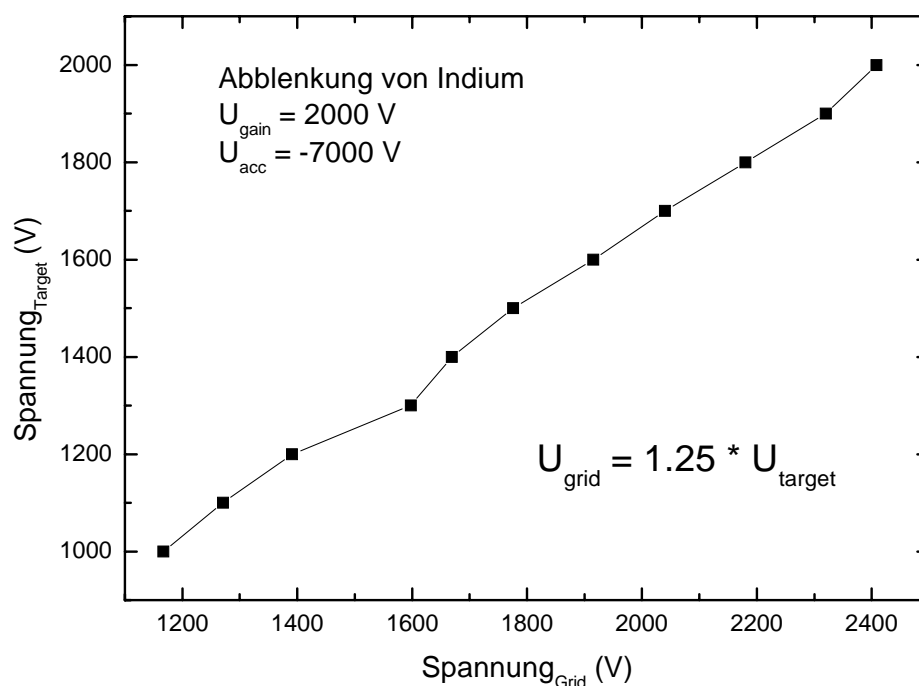


Bild 5.3: Angelegte Spannung U_{grid} auf die transparente Netz vor MCP für Indiumatomablenkung als Funktion der Targetspannung.

Auch für Tantal und Silber wurden die Serien von kompletten Massenspektren bei gleichen Bedingungen aufgezeichnet. Beispiele dafür sind in das Bild 5.4 in halb-logarithmischer Darstellung aufgetragen. Die Spektren zeigen gesputterte neutrale Cluster bis zu einer Größe von 25 Atomen für Tantal bzw. 40 Atomen für Silber. Die auch hier beobachtete Variation der Signalhöhe erstreckt sich dabei über mehr als 3 Größenordnungen. Man sieht, dass im letzten Massenspektrum für Silber-Atom- und Silber-Dimer-Signale wegen ihrer Ionisierungsenergien (7,56 eV, 7,6 eV [113]) die Verwendung einer Photonenenergie von 6,4 eV ($\lambda = 193$ nm) nur zur einem deutlich uneffizienteren, nichtresonanten Zwei-Photonen-Prozess führt. Andere Clustergrößen brauchen infolge ihrer Ionisierungsenergien unterhalb 6,4 eV für die Ionisation nur die Absorption eines einzigen Photons. Deshalb weisen die Signale Ag , Ag_2 , Ag_3 im Spektrum lediglich in etwa vergleichbaren Peakhöhen auf. Dagegen liegen die Ionisierungsenergien aller Ta-Cluster unter 6,4 eV (4,4-6,3 eV) (Ausnahme Monomer (7.9 eV)) [114]. Deshalb fallen die jeweiligen Signalintensitäten der verschiedenen Clustergrößen mit wachsendem n fast monoton ab.

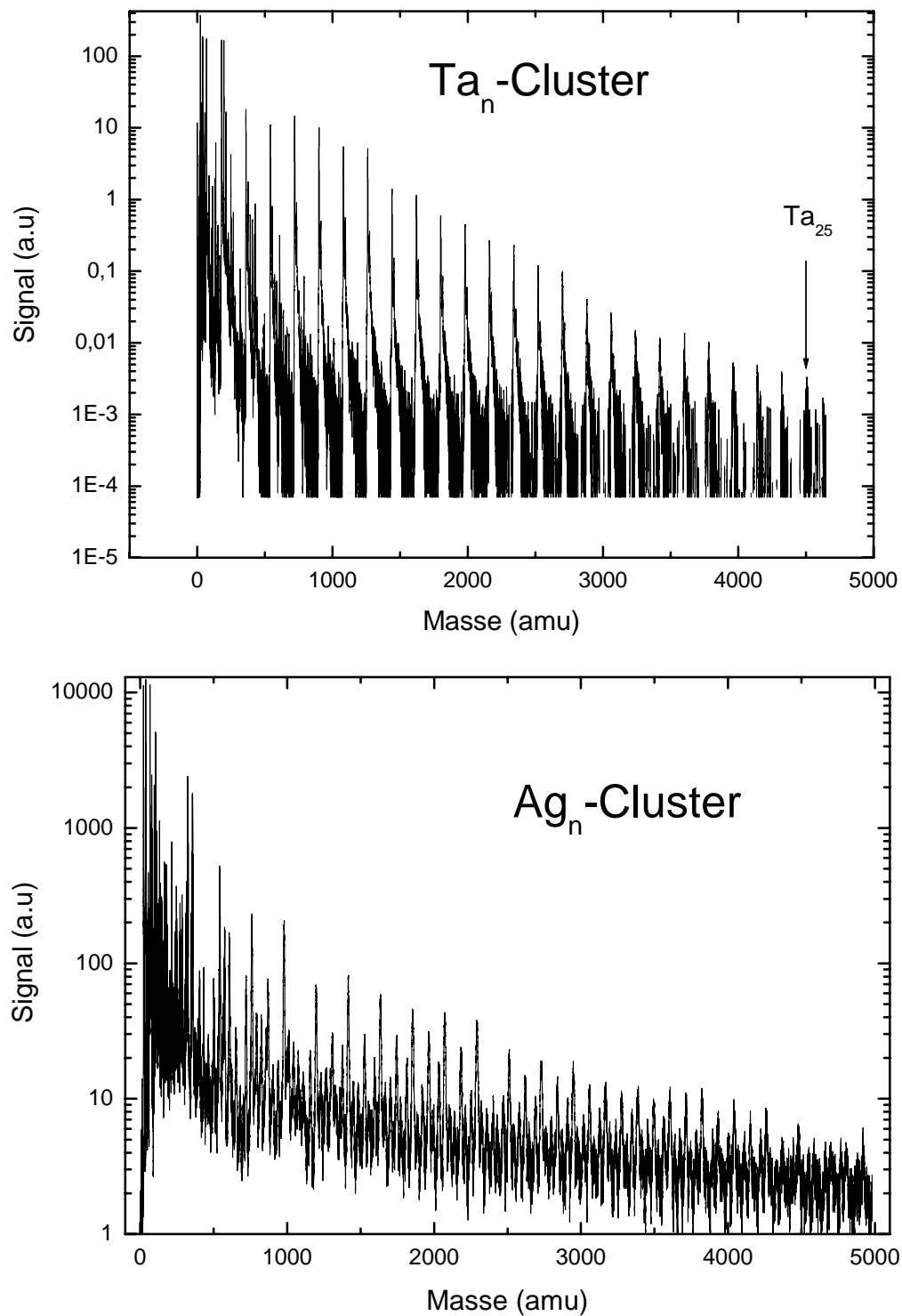


Bild 5.4: Flugzeit-Massenspektren nachionisierter, neutraler gesputterter Tantal- und Silber-Cluster. Beschuss: 25 keV Ga^+ , Targetstrom 20 nA.

5.2 Relative Empfindlichkeitsfaktoren

In Rahmen der Diplomarbeit von Tino Roll [90] wurden relative Empfindlichkeitsfaktoren D_X^{rel} für das hier verwendete TOF-Massenspektrometer ermittelt. Dabei wurde ein Massenspektrum des *Nickel-Chrom-Standards NBS1245a* aufgenommen, der folgende Zusammensetzung hat:

Element	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i>
c_x [at%]	0,42	0,87	0,35	25,23	0,19	4,79	60,41	0,35	2,24	5,26

Bild 5.5 präsentiert das aufgenommene Flugzeitmassenspektrum. Der hohe Gallium-Peak im Massenspektrum entsteht wegen der Implantation nach DC-Vorbeschuss mit Ga^+ -Ionen. Zudem werden die Ga-Atome mit dem hier verwendeten Laserstrahl von 6,4 eV durch eine Einphotonenabsorption ionisiert, während die anderen Teilchen (außer Al) mit wenig effizienter Zweiphotonenabsorption nachgewiesen wurden.

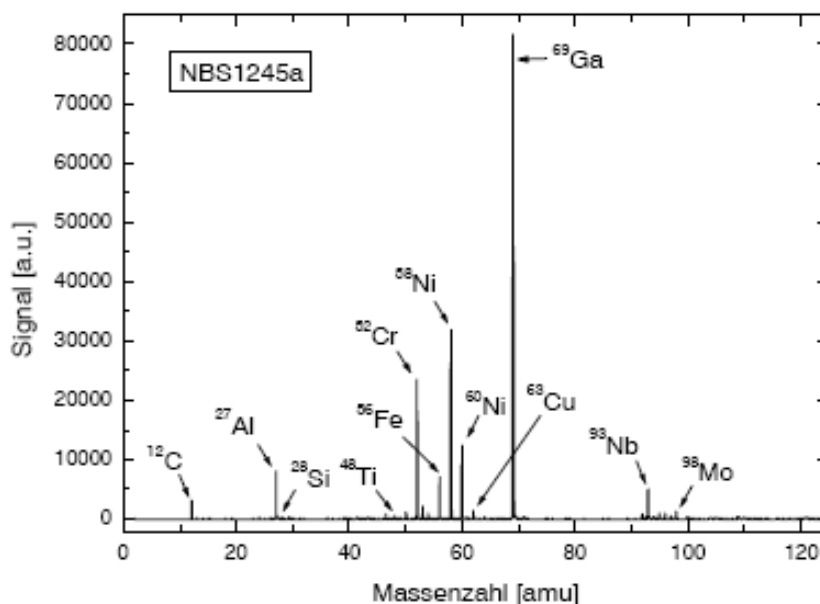


Bild 5.5: Massenspektrum des Nickel-Chrom-Standards NBS1245a (Laser: 193 nm 100Hz, $1,5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$; 25 keV Ga^+ -Primärbeschuss; über 1000 Pulse gemittelt)[90]

Ermittelte und auf Nickel bezogene relative Empfindlichkeitsfaktoren sind in der nächsten Tabelle dargestellt:

Element	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i>
RSF	26,9	0,43	2,05	1,20	0,8	1,9	1	0,37	4,02	0,4

Die vollständige Diskussion dieser Ergebnisse wurde schon früher beschrieben [90].

5.3 Messungen zum Useful Yield des TOF-Massenspektrometers

Voraussetzung für eine effiziente Analyse mittels TOF-SIMS bzw. Laser SNMS ist eine hohe Empfindlichkeit der Verfahren. Bei der Verwendung eines geeigneten Massenspektrometers mit einer hohen Transmission ist es möglich, ein Verhältnis der Anzahl der detektierten Teilchen zur Gesamtzahl der zerstäubten Teilchen

$$NE(A) = \frac{\text{Anzahl der detektierten Teilchen}}{\text{Anzahl der zerstäubten Teilchen}} \quad \text{Gl. 5.1}$$

über 10 % zu erreichen [115,116]. Dieser so genannte *Useful Yield* wurde in Abschnitt 4.11.2 eingeführt. Um die „nutzbare Ausbeute“ gemäß Gl. 4.40 bestimmen zu können, muss die Zerstäubungsausbeute bekannt sein. Über den *Useful Yield* wird insbesondere die absolute Empfindlichkeit des Massenspektrometers abgeschätzt. Viele Aspekte des *Useful Yield* werden in einigen Kapiteln dieser Doktorarbeit diskutiert, wie z.B. die Nachweiseffizienz des MCP-Detektors (Kapitel 4.9 und 5.4), relative Empfindlichkeitsfaktoren (Kapitel 5.2), Sättigungseffekte des MCPs und Vorverstärkers (Kapitel 4.9 und 5.1), Fragmentierung der zerstäubten und nachionisierten Teilchen und Einfluss der Geometrie des sensitiven Volumens (Kapitel 4.11), Transmission des TOF-Massenspektrometers usw. Im Folgenden werden andere Parameter, welche den *Useful Yield* beeinflussen und eine quantitative Analyse beeinträchtigen, diskutiert.

Der *Useful Yield* bestimmt auch die ortsabhängigen Transmissionseigenschaften der Teilchenextraktion. Bei Messung der Tiefenprofile oder bei Aufnahme von Oberflächenbildern werden solche Teilchen vom Randbereich des Bildes erfasst, die unter einem anderen Polarwinkel emittieren, als Teilchen aus dem Bildzentrum. Dies führt zur ortsabhängigen Variation der Signalintensitäten. Diese Variation ist nicht für alle Elemente gleich, wenn deren Emissions-Winkelverteilung verschieden ist. Bild 5.6 stellt solche Signalvariationen von verschiedenen gesputterten neutralen und positiven Elementen in Abhängigkeit von der Beschussrasterfläche dar. Dabei wurde der 25 keV Ga⁺-Strahl mehrfach über verschiedene Bereiche der Indiumoberfläche von 0 bis etwa 3,5*3,5 mm² gescannt. Das Zentrum aller Rastermessungen befand sich immer in einem Punkt. Die neutralen Teilchen wurden mit 193 nm Laserstrahl nachionisiert. Das Signal der neutralen Indiumcluster mit $n < 4$ wurde nicht gezeigt, weil es während dieser Messung gesättigt war.

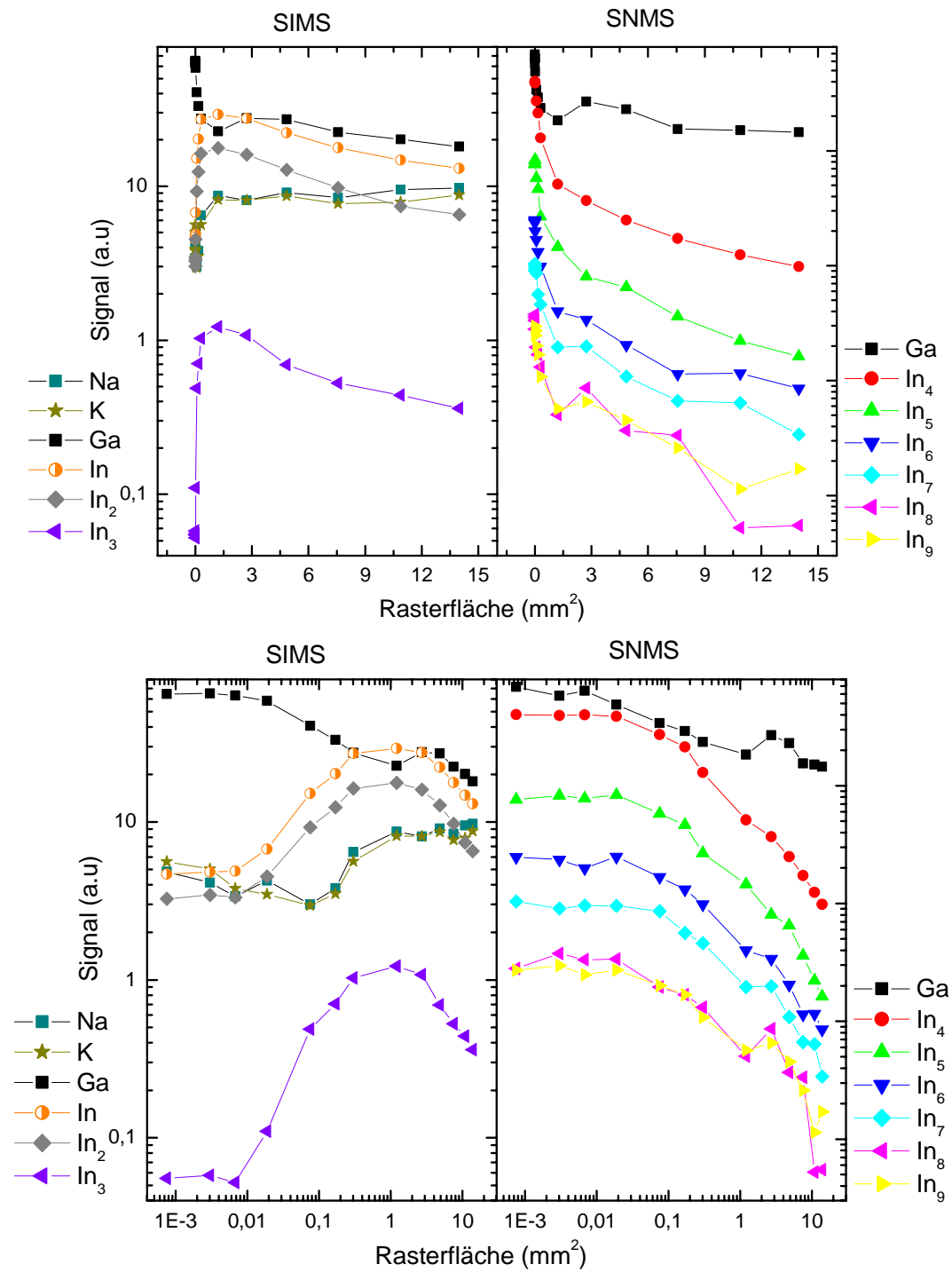


Bild 5.6: Signalintensitäten von verschiedenen gesputterten Elementen der Indiumoberfläche unter 25 keV Ga^+ -Beschuss in Abhängigkeit von der Beschussrasterfläche. Lasernachionisation erfolgt mit 193 nm.

Mit abnehmendem Rasterbereich steigen die SNMS-Signale steil an, während die SIMS-Signale stark fallen. Die Hauptursache dafür ist, dass bei kleinem Rasterbereich die Probe durch den Ionenbeschuss gesäubert wird. Dabei steigt die Konzentration der Indiumoberflächenatome c_{In} , während die Konzentration des Sauerstoffs auf der Indiumoberfläche c_O sinkt. Leider kann man diesen Befund nicht im Spektrum an den Oxid-Molekülsignalen verifizieren, weil die notwendige Messung der negativen Signale unter denselben Bedingungen nicht durchgeführt wurde. Wenn es der Fall wäre, bedeutet es, dass die Clusterbildung mit c_{In}^n stärker für größere Cluster steigt. Daraus wäre es möglich c_{In} zu finden. Durch den Vergleich der SIMS- und SNMS-Signale kann man Ionisierungswahrscheinlichkeiten als Funktion von c_O ermitteln.

Zweite Ursache (besonders für größere Rasterfläche) dafür, dass die Signale mit abnehmender Rasterfläche ansteigen, ist der kleine Akzeptanzbereich des Extraktors. Bei größerer Rasterfläche gelangen nicht alle zerstäubte Teilchen wegen der Winkelverteilung in diesen Bereich. Das Messsignal S hängt in diesem Fall vom Abstand r von der optischen Achse des Massenspektrometers ab:

$$S = \int_0^R f(r) \cdot 2\pi r dr \quad \text{oder genauer} \quad S = \int_{-x_0/2}^{x_0/2} \int_{-y_0/2}^{y_0/2} f(\sqrt{x^2 + y^2}) dx dy \quad \text{Gl. 5.2}$$

mit $x_0^2 = y_0^2 = \text{Rasterfläche}$.

Die gesuchte Abstandsfunktion $f(r)$ aus letzter Gleichung ist:

$$f(r) \propto \frac{1}{r} \frac{dS}{dR} \Big|_r \quad \text{Gl. 5.3}$$

Die auf der Oberfläche anwesende Erdalkalimetalle Natrium und Kalium als Verunreinigungen sind in jedem SIMS-Massenspektrum nachzuweisen. Dass beide Signale mit den anderen Signalen im Bereich weniger als 1 mm^2 gut korrelieren, ist wegen der Verkleinerung der Ionisierungswahrscheinlichkeit gut verständlich. Im größeren Rasterbereich sollten sie aber wegen dem oben besprochenen Akzeptanzverhalten nicht konstant bleiben. Beide Verhalten sind aufgrund folgenden Faktoren ähnlich: Verkleinerung der Wahrscheinlichkeit, dass die Teilchen im Akzeptanzbereich präsent sind, und gleichzeitige Vergrößerung der Ionisierungswahrscheinlichkeit. Zusätzlich sieht man sogar einen kleinen Anstieg des Signals in diesem Bereich.

Da die Probe reines Indiummetall ist, muss das Ga^+ -Signal von Atomen stammen, die durch den primären Ga^+ -Vorbeschuss implantiert und zurückgesputtert wurden. Überraschenderweise steigt das Ga^+ -Signal im SIMS für Rasterbereich $\rightarrow 0$ als einziges Signal an. SIMS und SNMS Signale zeigen hier denselben Verlauf, welcher die Akzeptanz widerspiegelt. Ionisierungswahrscheinlichkeit von Ga ist von Größenordnung 1 und ändert sich durch Sauerstoffbedeckung nur unwesentlich. Im

SNMS steigt das Ga^+ -Signal im Rasterbereich von 2 bis etwa 8 mm^2 möglicherweise wegen der größeren Anlagerung von Gallium bei früheren Messungen an.

Bild 5.7 zeigt die Abhängigkeit der gesputterten neutralen Indiumclustersignale von der Primärionenbeschusspulslänge unter 25 keV-Ga^+ -Beschuss. Der kürzeste Puls, bei dem das Sekundärsignal überhaupt noch vorhanden ist, beträgt 90 ns (Kapitel 4.4.3). Alle dargestellten Primärionenbeschusspulse haben die Form eines Rechtecks (vgl. Bild 4.14).

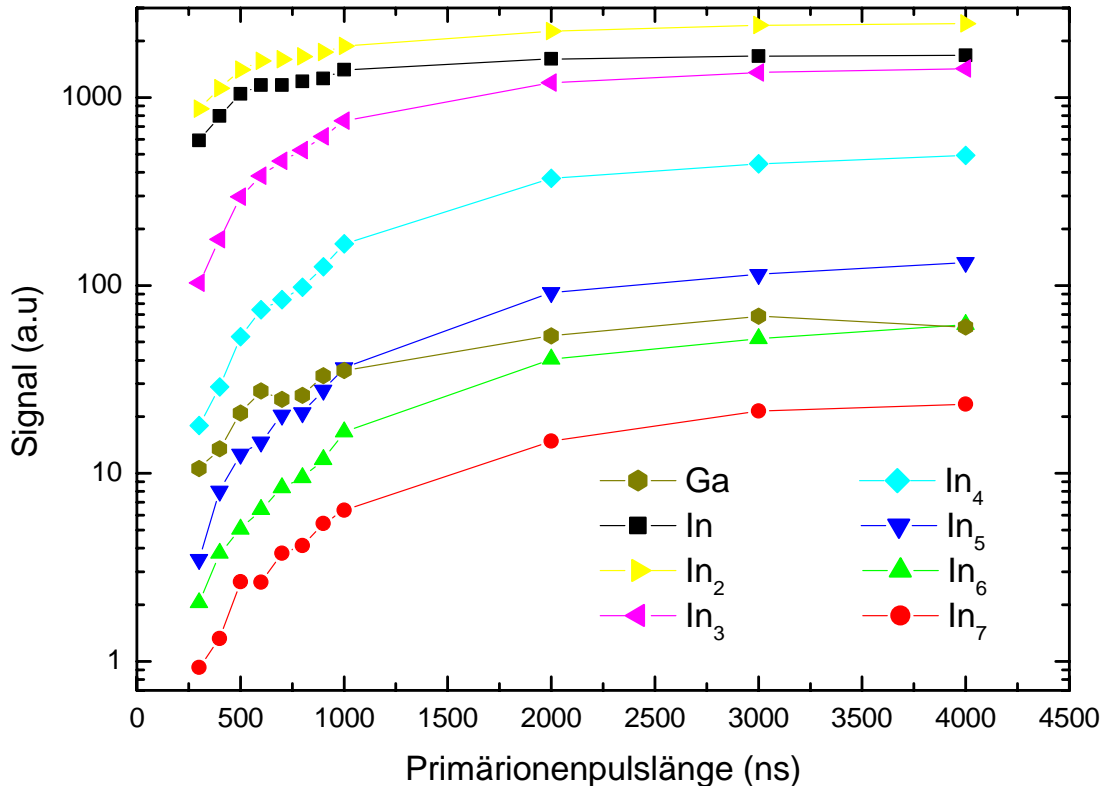


Bild 5.7: Abhängigkeit des Signals von der Primärionenpulslänge.

Man sieht, dass bei relativ langen Pulsen ab etwa $3 \mu\text{s}$ alle dargestellten Signale in Sättigung gehen. Für große Cluster ab $n = 50$ beträgt diese Zeit etwa $5 \mu\text{s}$. Das bedeutet, dass für längere Beschusszeiten oder kontinuierlichen Beschuss das Neutralteilchensignal nicht mehr größer wird. Man kann deshalb davon ausgehen, dass sich im Ionisationvolumen knapp über der Probe nun Teilchen aller Geschwindigkeiten befinden. Der Wechsel vom kontinuierlichen zum gepulsten Primärteilchenbeschuss führt somit zu einer Reduktion des Sputterabtrags und damit zu einer Verbesserung des *Useful Yields*. Bei kurzen Beschusszeiten werden wegen der Geschwindigkeitsverteilung der gesputterten Teilchen (genauere Diskussion in Kapitel 5.5) nicht alle Teilchen in diesem so genannten sensitiven Volumen erfasst. Je kürzer

die Beschusszeit ist, desto weniger Teilchen gelangen in dieses Volumen. Besonders ausgeprägt wird dieses Verhalten für schwere Teilchen sein, weil diese breitere Geschwindigkeitsverteilungen besitzen. Andererseits passieren verschieden schwere Teilchen dieses Volumen in unterschiedlicher Zeit, welcher mit dem Laserstrahl nur eine kurze Zeit von 15 ns ausgeleuchtet werden kann. Während des kurzen Pulses verstärkt sich auch die Verschmutzung der Probenoberfläche durch Restgasteilchen, was den Abtrag der neutralen Teilchen verringert.

5.4 Messungen zur Nachweiseffizienz des MCP

Die theoretischen Grundsätze zur Nachweiseffizienz des MCPs, die im Kapitel 3 beschrieben wurden, sollen nachfolgend untersucht und mit den Versuchsergebnissen in Einklang gebracht werden. Zunächst werden die Beispiele für positiv geladene Sekundärionen vorgestellt, um die komplexen physikalischen Prozesse herauszustellen, deren Verständnis zur Interpretation von Massenspektren hochmolekularer Sekundärionen notwendig ist. Zielsetzungen dieser Untersuchungen sind die Bestimmung der Abhängigkeit der Nachweiswahrscheinlichkeit von Ionengeschwindigkeit und -masse, sowie Art der Sekundärionen.

In dem ersten Abschnitt dieses Kapitel soll es vor allem um die Untersuchung von Nachweiswahrscheinlichkeiten positiv geladener Sekundärionen am Beispiel von Indiumatomen gehen. In einer Reihe von Veröffentlichungen wurde bereits auf die Nachweiswahrscheinlichkeiten von Sekundärionen dieser Polarität [83,117] und gleicher Art [9] eingegangen.

Laut Überlegungen in Kapitel 3 gemäß den Gleichungen 4.15 und 4.17 ist das Messsignal von der Masse abhängig. Bei der Bestimmung der relativen Clusterausbeuten ist es deshalb unausweichlich, diesen Effekt möglichst gut zu berücksichtigen, bzw. es ist notwendig den Einfluss zu bestimmen. Um Aufschluss hierüber zu erhalten wurde die Nachweiseffizienz der In_n -Cluster mit verschiedenen zwischen MCP-Detektor und vorplatziertem Edelstahlnetz mit Transmission von 85% angelegten Nachbeschleunigungsspannungen gemessen.

Die Ermittlung der für die verschiedenen Clustergrößen gemessenen Signalintensitäten erfolgt durch die nachträgliche Integration über alle Flugzeit- bzw. Massenpeaks der jeweiligen Cluster in den 10000 Messzyklen gemittelten Spektren. Hierbei werden die Auftreffenergien der Teilchen durch Anlegen einer zusätzlichen Spannung am MCP variiert. Hierzu liegt das Netz stets auf Erde (siehe Bild 4.35). Das gesamte MCP wird hochgelegt, so dass die Frontelektrode auf U_{acc} gegen Erde liegt. Die Auftreffenergie der Teilchen kann auf diese Weise zwischen 2250 eV (aufgrund des Probenpotentials von 2500 V bei einem Abstand von 1 mm des Lasers von der Oberfläche) und 12250 eV (+10000 eV - Nachbeschleunigungsspannung) variiert werden.

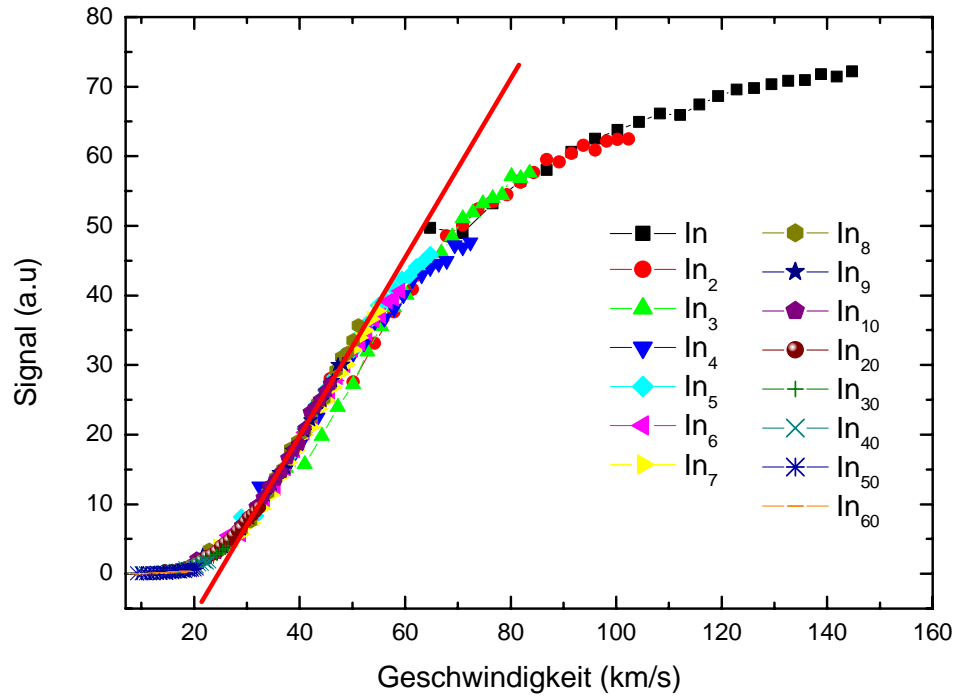


Bild 5.8: Signalintensitäten der Indiumcluster als Funktion der Ionengeschwindigkeit. Überlappende Kurven wurden aufeinander normiert.

In Bild 5.8 sind die Signalintensitäten einiger frei ausgewählter positiver Indiumcluster als Funktion der Ionengeschwindigkeit bis etwa 145 km/s aufgetragen. Die Messdaten wiederholen ganz gut den in Kapitel 3 dargestellten Verlauf dieser Funktion. Um diese Signalintensität als Funktion der Ionengeschwindigkeit darstellen zu können, wurden Massenspektren bei verschiedenen Nachbeschleunigungsspannungen U_{acc} aufgenommen. Bild 5.8 zeigt, welcher Bereich der Elektronenausbeute der γ_I -Kurve mit verschiedenen Clustergrößen überstrichen wird (Gl. 4.16). Zunächst verläuft das detektierte Sekundärionensignal im Bereich von 7,5 bis 25 km/s mit höherer Potenz mit der Ionengeschwindigkeit und geht danach in einen nahezu linearen Teil über 25 km/s. Für diesen linearen Bereich beträgt $v_0 \approx 24,5$ km/s (Gl. 4.15). Der Verlauf in beiden Bereichen wird hauptsächlich durch die Elektronenausbeute γ_I bestimmt, da die Verstärkung G linear mit der Elektronenausbeute γ_I verläuft (siehe Kapitel 3 und 4.9). Daher lassen sich aufgrund der Proportionalität qualitative Aussagen über $\gamma(v)$ treffen. Der nach der Theorie geforderte zunächst quadratische, anschließend lineare Zusammenhang zwischen Elektronenausbeute $\gamma(v)$ und Ionengeschwindigkeit v kann anhand des in Bild 5.8 gezeigten Signalverlaufs nachvollzogen werden. Es ist hierbei zu beachten, dass die Messung mit der analogen Messtechnik aufgenommen worden ist. Den dargestellten Signalverlauf kann man mathematisch wie folgt schreiben:

$$S(n) \propto \underbrace{Y(n) \cdot \left\langle \frac{1}{v} \right\rangle(n)}_{\rho(n)} \cdot n \cdot \gamma_1^{In} \left(\frac{v_{in}}{\sqrt{n}} \right) \quad \text{Gl. 5.4}$$

hierbei sind $\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle(n)$ mittlere inverse Emissionsgeschwindigkeit der Cluster, v_{in} Auftreffgeschwindigkeit auf das MCP und $\rho(n)$ die räumliche Dichte der Cluster im Ionisationsvolumen. $\rho(n)$ schließt unbekannte Werte ein, deshalb wurden die überlappenden Kurven im Bild 5.8 aufeinander normiert. Nach Gl. 4.13 ist die MCP-Gesamtverstärkung proportional zu $\gamma_I(n)$:

$$G \propto \gamma_I(n) = n \cdot \gamma_1^{In} \left(\frac{v_{in}}{\sqrt{n}} \right) \quad \text{Gl. 5.5}$$

Mit der Annahme, dass $Y(n) \propto n^{-\delta}$ und $\left\langle v^{-1} \right\rangle(n) \propto n^\alpha$ lässt sich Gl. 5.1 wie folgt umschreiben:

$$S(n) \propto n^{-\delta+\alpha+1} \cdot \gamma_1^{In} \left(\frac{v_{in}}{\sqrt{n}} \right) \quad \text{Gl. 5.6}$$

Für die gemeinsame Kurve im linearen Bereich soll $-\delta+\alpha+1 \approx 0$ sein. Daraus folgt, dass δ etwa 2 beträgt.

Bild 5.9 zeigt den Einfluss der zusätzlichen Beschleunigung auf die relative Signalthöhe (gegenüber dem In_n -Signal bei 2250 eV) für einige ausgewählte Clustergrößen. Die auf dem Bild 5.9 aufgenommenen Messsignale zeigen nicht alle eine lineare Abhängigkeit von der Auftreffgeschwindigkeit. Hier sieht man in einem Bild, dass der Verstärkungsfaktor durch die Nachbeschleunigung für größere Cluster größer ist. Für die Teilchengeschwindigkeiten $v > v_0$ ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Sekundärelektronenausbeute von der Teilchengeschwindigkeit, was nach Gl. 4.15 ebenfalls zu einem linearen Anstieg des Messsignals führt, dies beschreibt somit die hier erhaltenen Ergebnisse sehr gut. Für die großen Cluster (z.B. ab In_{60}) scheint sich eine Abweichung von der Linearität zu ergeben, die jedoch aufgrund der nicht ausreichenden Signalqualität nicht weiter ausgewertet werden kann. Dass hier ein linearer Zusammenhang beobachtet wird, kann zumindest für kleine Sekundärelektronenausbeuten wie man sie für mittlere und große Cluster aufgrund der Werte in der Literatur erwarten würde, dadurch verstanden werden, dass für kleine Sekundärelektronenausbeuten die Detektionswahrscheinlichkeit proportional zu γ_I wird ($G \approx \gamma_I$). Man erwartet somit auch hier für $v > v_0$ einen linearen Anstieg des Messsignals mit zunehmender Geschwindigkeit. Für die größeren Cluster ist die Bedingung $v > v_0$ jedoch nicht mehr erfüllt, die Sekundärelektronenausbeute ändert sich nicht mehr linear mit der Geschwindigkeit und somit ergibt sich verständlicherweise

eine Abweichung des Signalverhaltens von der Linearität wie zum Beispiel für \ln_{70} zu erkennen ist.

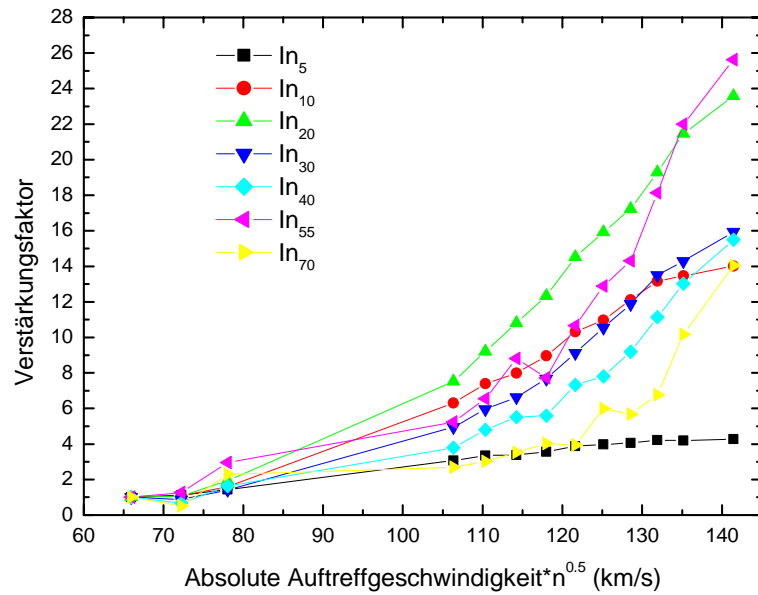


Bild 5.9 Relative Signaländerung der Teilchen bei Anlegen einer zusätzlichen Beschleunigung von 10 keV vor der Detektion. Damit alle Cluster in ein Diagramm passen, wurde die Geschwindigkeitsachse mit dem Faktor $n^{0.5}$ multipliziert.

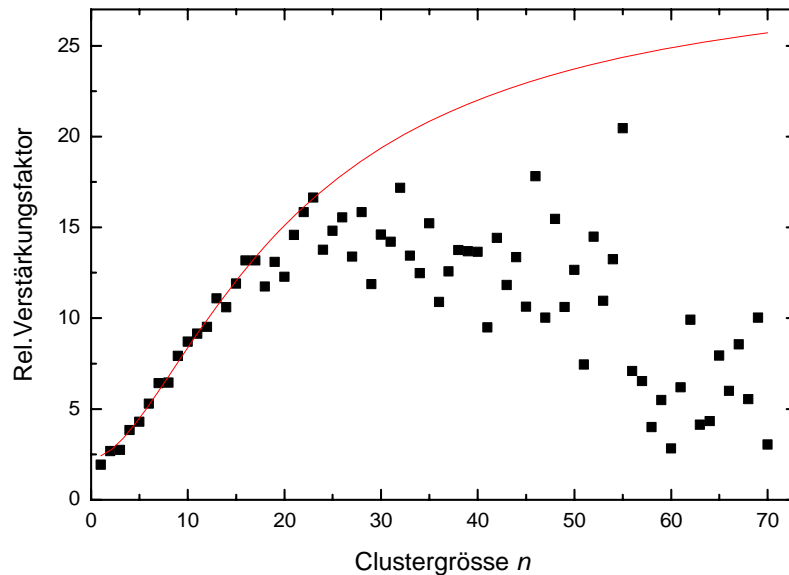


Bild 5.10 Signalverstärkung durch Erhöhung der Auftreffenergie um 10 keV. Die durchgezogene Linie ist die Anpassung an Gl. 4.15, k und v_0 sind daraus berechnete Anpassparameter.

Es ist nun möglich die Signalverstärkung aufgrund der Erhöhung der Channelplatespannung mit Hilfe von Gl. 4.15 zu beschreiben. Diese Gleichung wurde an die bei kleinen Clustergrößen gemessene Signalverstärkung bei Übergang von der einen Antreffenergie zur anderen angepasst. Dabei stellte sich heraus, dass die beste Anpassung unter Vernachlässigung des Parameters $1/\kappa$ erfolgt. Die durchgezogene Linie in Bild 5.10 zeigt das Ergebnis dieser Anpassung für Cluster bis In_{17} , wobei sich die Parameter k und v_0 , die die Ergebnisse in diesem Bereich am besten beschreiben, zu $k = 3,3$ und $v_0 = 39,5 \text{ km s}^{-1}$ ergeben. Vergleicht man nun die hier erhaltene Geschwindigkeit v_0 mit Werten von Gilmore und Seah [83] zeigt sich, dass diese in einem realistischen Bereich liegt, der dem für andere Materialien ähnelt. Dies ist ein Indiz dafür, dass diese Anpassung zu einer realistischen Beschreibung führt. Unter Annahme, dass ein In_n -Cluster beim Auftreffen in n einzelne In-Atome dissoziiert und sich die γ_i dieser n Atome additiv überlagern (Faktor n in Gl. 5.1), werden die gefundenen Parameter k und v_0 für alle andere Cluster festgehalten und Verlauf der durchgezogenen Linie zu großen Cluster weiter extrapoliert. Man sieht, dass die Verstärkung hier aber tatsächlich geringer ist. Dies kann nur durch ein $\gamma_p \neq 0$ für $n > 20$ erklärt werden. Bild 5.11 präsentiert γ_p -Werte, die aus der Abweichung tatsächlicher Werte von dem Verlauf der durchgezogenen Linie im Bild 5.10 aus Gl. 4.15 und 4.16 ausgerechnet werden.

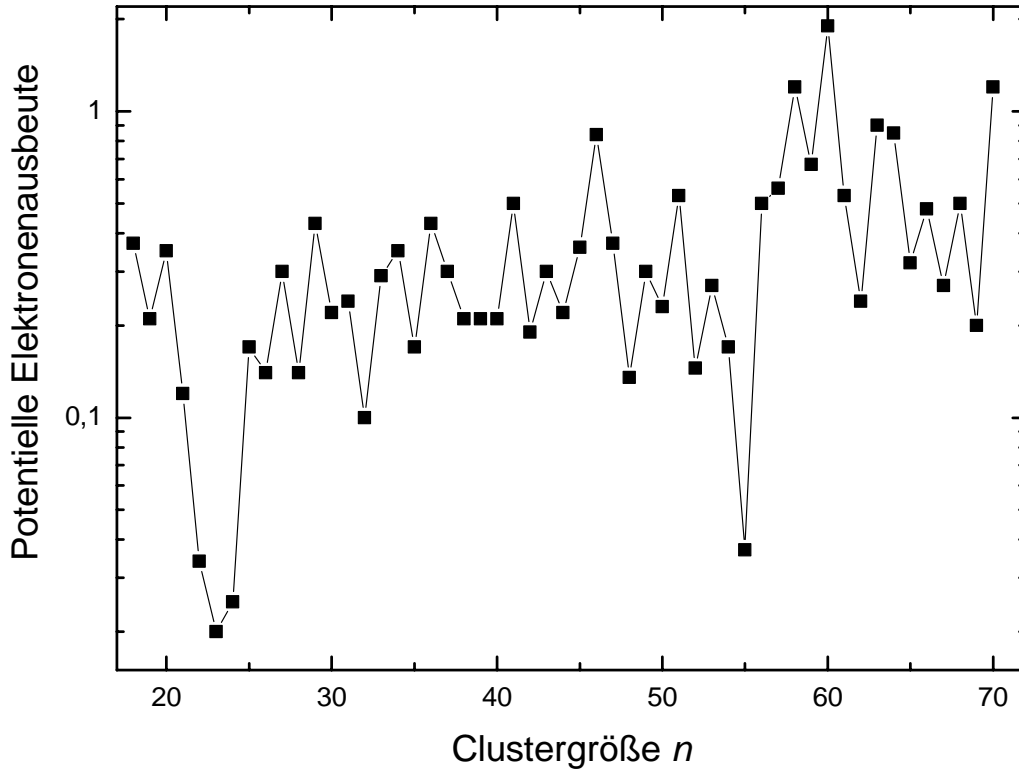


Bild 5.11: Aus Gl. 4.15 und 4.16 errechnete γ_p -Werte.

Man sieht, dass die Messungen nur mit einem geschwindigkeitsunabhängigen Anteil γ_p erklärt werden können, welcher allerdings erst ab einer gewisser Clustergröße vorhanden ist. Dies kann man verstehen, wenn man die mittlere innere(Vibrations-) Anregungsenergie als Funktion der Clustergröße aus MD-Rechnungen betrachtet, die in der AG Wucher durchgeführt wurden [118]. Aus dieser Rechnung ist die innere Energie:

$$E_{\text{int}} \approx c \cdot n \quad \text{Gl. 5.7}$$

hierbei ist c eine Konstante, die nach MD-Rechnungen [118] für $\text{Ag}_n \approx 1$ eV/Atom beträgt. Für In_n -Cluster wird $c \approx 0,5$ eV/Atom sein, da In_n schwächer gebunden ist als Ag_n .

Mit einer solchen Energie wird die Ionisation durch teilweise Umwandlung von Vibrationsenergie in elektronische Anregungsenergie („vibronische Kopplung“) aufgrund der Deformation des Clusters beim Auftreffen begünstigt (Born-Oppenheimer-Näherung verletzt). Mit wachsenden n steigt daher E_{int} , wobei gleichzeitig IP sinkt. Das kann dazu führen, dass ab einer Mindestgröße n_{min} die Potentialemission für Cluster möglich wird, obwohl formal die Bedingung $IP \geq 2\Phi$ nicht erfüllt ist.

Bild 5.12 stellt die Ergebnisse für verschiedene Auftreffenergiedifferenzen mit aus Gl. 4.15 und 4.16 errechneten Werten $k = 3,3$ und $v_0 = 39,5 \text{ kms}^{-1}$ und aus dem Bild 5.11 gefundenen Mittelwert von $\gamma_p \approx 0,22$.

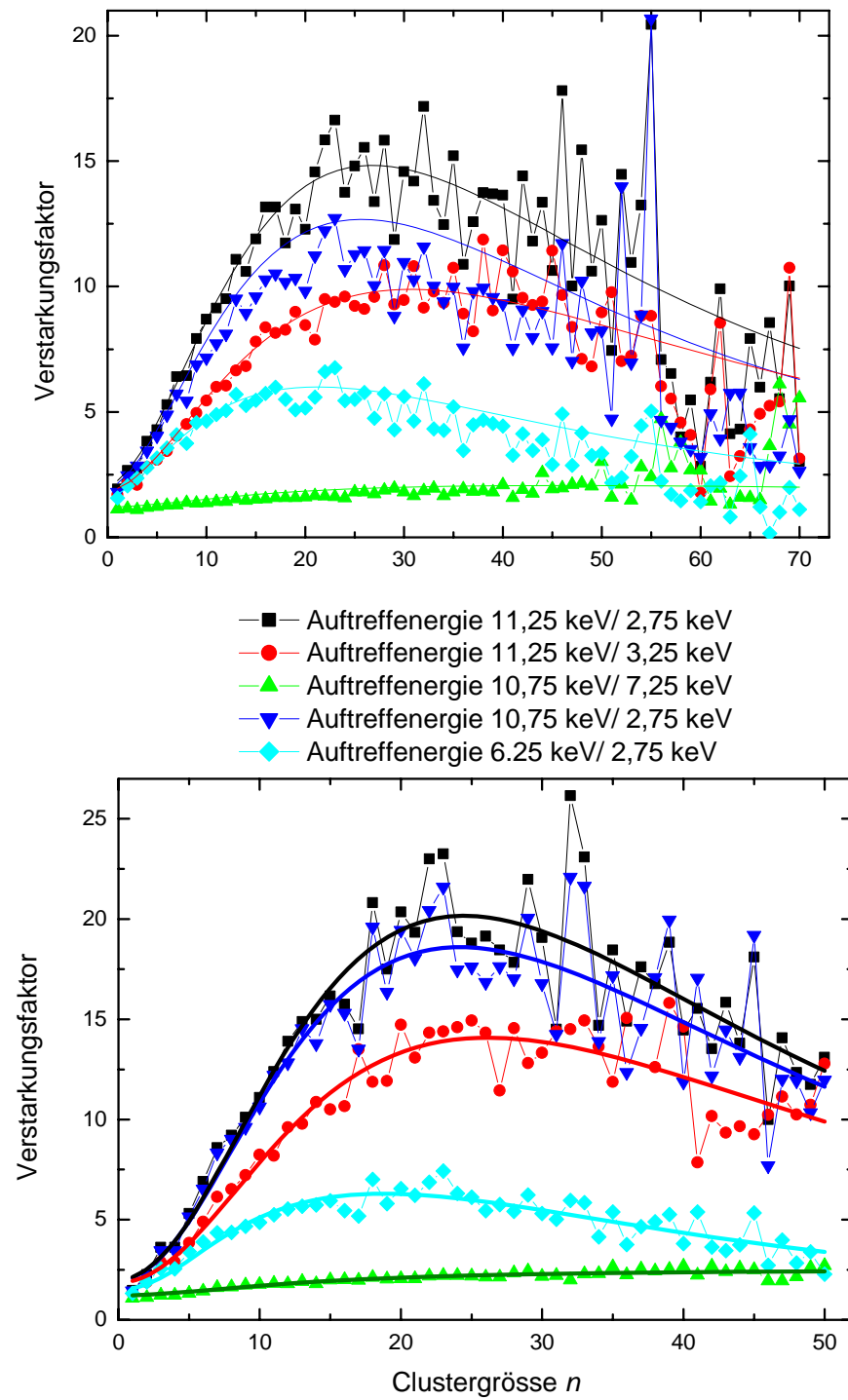


Bild 5.12: Signalverstärkung durch unterschiedliche Auftreffenergieänderung in zwei verschiedenen Messungen. Durchgezogene Linien sind die Anpassung an Gl. 4.15 und 4.16.

In Kapitel 3 wurde gründlich die Bedeutung der Ion-Elektronen-Wechselwirkungen unter Ionenbeschuss auf die Oberfläche für die Nachweiseffizienz der Ionendetektoren besprochen. Der zur Freisetzung primärer Elektronen führende Potentialemissionsprozess oder die kinetisch induzierte Elektronenemission können in unterschiedlichen Geschwindigkeitsbereichen verschiedene Einflüsse haben. Die scheinbare Sättigung in Bild 5.10 kann auf einen effektiven Nachweis des MCP für größere Cluster deuten. Andererseits werfen die großen Schwankungen im Bereich von großen Clustern folgende Frage auf: Welcher physikalische Mechanismus ist dafür verantwortlich? Kann eventuell für diese Cluster und diesen Geschwindigkeitsbereich schon die potentielle Emission von größerer Bedeutung sein?

Wie schon früher erwähnt wurde, liefert die Potentialemission einen konstanten Beitrag zur Elektronenausbeute nur dann, wenn das Ionisationspotential des einfallenden Ions mindestens doppelt so groß, wie die Austrittsarbeit des Targets $IP \geq 2\Phi$ ist. Für die Erfüllung dieser Gleichung muss die Austrittsarbeit der dielektrischen Bedeckungsschicht des MCP höchstens 2.5 eV sein, weil das Clusterionisierungspotential im Bereich von 5 eV liegt [68]. Leider ist die Austrittsarbeit unbekannt geblieben, weil deren Messung im Rahmen dieser Arbeit technisch nicht möglich war. Gemäß Kapitel 3 kann die Potentialemission für Cluster aber möglich werden, wenn $E_{\text{int}} \geq \Phi$ wird. Falls ein Bruchteil β für die Erniedrigung der effektiven Ionisationsschwelle verfügbar ist, folgt:

$$n_{\text{min}} \approx \frac{\Phi}{c\beta} \quad \text{Gl. 5.8}$$

Bedingung für Potentialemission durch Clusterstoß auf die Oberfläche wird $\beta \cdot E_{\text{int}} \geq \Phi$ anstelle von $IP \geq 2\Phi$. In diesem Experiment ist $n_{\text{min}} \approx 20$. Die Austrittsarbeit Φ der Beschichtung der Kanäle im MCP wird mit etwa 4 eV angenommen. Dann folgt aus Gl. 5.6, dass $\beta \approx 0,4$ ist. Das bedeutet, dass etwa die Hälfte der Vibrationsanregung im Mittel für elektronische Anregung zur Verfügung steht. Dieser Bruchteil ist jedoch offenbar stark clustergrößenabhängig. Das ist auch nicht überraschend, da es im Wesentlichen durch Franck-Condon-Faktoren für den Übergang $\text{In}^0(*) \rightarrow \text{In}^+$ (Grundzustand) bestimmt ist.

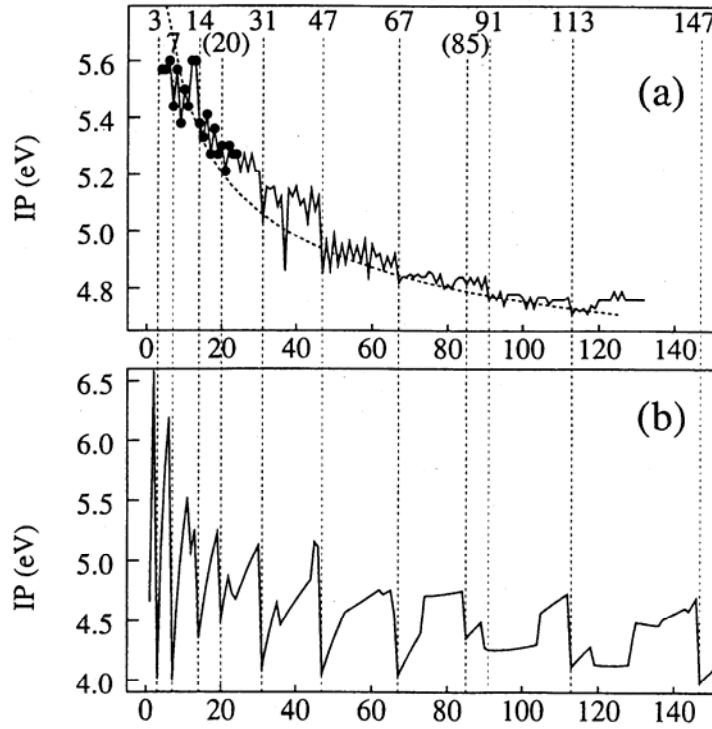


Bild 5.13: Experimentell bestimmte (a) und berechnete (b) Ionisationspotentiale der Indiumcluster als Funktion ihrer Größe [68].

Eine mögliche Erklärung der starken Variation von γ_p wäre eine ähnliche Variation der Ionisierungspotentiale IP von In_n -Cluster. Sie werden im Bild 5.13 dargestellt [68]. Die Ionisierungspotentiale sinken exponentiell mit der Clustergröße und können laut des berechneten Wertes sogar stark variieren [68]. Es lässt sich nun vermuten, dass für kleine Ionisierungspotentiale z.B. wie für Clustergröße $n = 31, 47, 67, 85$ die Potentialemission den höchsten Beitrag zur Elektronenausbeute liefert.

Die Gl. 4.15 und 4.16 lassen sich jetzt nach Diskussion in diesen Kapitel endgültig in eine neue Form umschreiben:

$$\gamma = a \cdot n \cdot v \cdot \left(1 - \left(\frac{1}{1 + (v/v_0)^\kappa} \right) \right) + \gamma_p \quad \text{Gl. 5.9}$$

wo γ_p die Elektronenausbeute durch die potentielle Emission ist.

5.5 Bestimmung der spektralen Ionisierungswahrscheinlichkeit gesputterter Indiumatome.

Eine der Ziele der vorliegenden Arbeit war es, die spektrale Ionisierungswahrscheinlichkeit $\alpha^+(v)$ oder $\alpha^+(E)$ bei der Teilchenemission aus der Metalloberfläche unter Ionenbeschuss zu bestimmen und mit bisher verfügbaren Sekundärionenbildungstheorien, die schon in Kapitel 2 beschrieben wurden, zu vergleichen. Die direkte Bestimmung der spektralen Ionisierungswahrscheinlichkeit aus dem Verhältnis des Sekundärionensignals zur Summe der Signale der sekundären neutralen, negativen und positiven Teilchen

$$\alpha^+(v) = \frac{f_{X^+}(v)}{f_{X^0}(v) + f_{X^-}(v) + f_{X^+}(v)} \quad \text{Gl. 5.10}$$

ist technisch nicht so trivial, weil die gewöhnlich verwendete Methodik zur Messung der Energieverteilung der neutralen Cluster für sekundäre Ionen nicht passt.

5.5.1 Experimentelle Ergebnisse von verschiedenen Arbeitsgruppen

Experimentelle Ergebnisse sollten die Gültigkeit der verschiedenen Modelle beweisen und sich auf die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit konzentrieren. Die Untersuchungen werden dadurch erschwert, dass bei weitem nicht alle Effekte und Apparaturenartefakte berücksichtigt werden können. Es sind mehrere Studien erschienen, wo die spektrale Ionisationswahrscheinlichkeit aus einer Messung der kinetischen Energieverteilung von sekundären Ionen ausgerechnet wurde, unter der Annahme, dass die Energieverteilung des gesputterten Atomen, zum Beispiel von der Stoskaskadentheorie bekannt ist [119-121]. Wie schon in der Literatur [122-124] beschrieben wurde, ist die letzte Annahme zweifelhaft. Demzufolge sind einige Untersuchungen durchgeführt worden, wo sekundäre Ionen und neutrale Atome gleichzeitig [122,123,125-128] untersucht wurden. Die Betrachtung der verwendeten Verfahren zeigt jedoch, dass mögliche Schwankungen instrumenteller Bedingungen für sekundären Ionen und positionierten Atome, wie z.B. der Austrittswinkel der emittierten Teilchen, die Geschwindigkeitsbereiche, von der Primärionenenergie abhängige ToF-Transmission usw., nicht sicher ausgeschlossen werden können. Das ist im Bereich von niedrigen Geschwindigkeiten besonders merkbar, wo der praktisch unvermeidliche Einfluss der Raumladung in Elektronenstoß-Positionierungsmethoden die Ergebnisse fälschen kann. In Rahmen dieser Doktorarbeit wird eine neu entwickelte Methode für die Bestimmung der spektralen Ionisierungswahrscheinlichkeit für Metallatome präsentiert.

5.5.2 Methodik der eigenen Messungen

Die Nutzung der Flugzeitmassenspektrometer im Zusammenhang mit der Laserpositionierung gibt die Möglichkeit neutrale und ionisierte gesputterte Partikel unter genau denselben experimentellen Bedingungen zu detektieren. Hier werden zuerst die Ergebnisse für gesputterte Teilchen von einer sauberen Indium-Oberfläche unter der Beschuss mit 25-keV Ga^+ -Ionen gezeigt.

Die experimentelle Bestimmung der spektralen Ionisierungswahrscheinlichkeit $\alpha^+(v)$ wurde aus den Geschwindigkeitsverteilungen der Sekundärionen und der zugehörigen Neutralteilchen quantitativ ermittelt. Bei der experimentellen Bestimmung der Geschwindigkeits- bzw. Energieverteilung der gesputterten Teilchen wurde ein energieselektiver Nachweis der Ionen realisiert. Dieser wurde über die unterschiedlichen Flugzeiten der verschieden schnellen Teilchen für die konstant gehaltene Strecke zwischen Target und Laserstrahl realisiert (Bild 5.14). Die Flugzeit und damit Emissionsgeschwindigkeit der nachgewiesenen Teilchen wird durch die Variation der Zeit zwischen Primärbeschuss- und Laserpuls festgelegt. Die schnellen Neutralteilchen benötigen weniger Zeit als die langsamen Teilchen für die Zurücklegung des Weges von der Targetoberfläche zum Wechselwirkungsvolumen mit dem Laser. Um nur die Teilchen aus einem kleinen Geschwindigkeitsintervall zum Zeitpunkt des Laserpulses ionisieren zu können, muss die Pulsdauer des Ionenbeschusses kurz genug sein. Zur Auswertung dieser Messung muss der Auftreffzeitpunkt der Primärionen auf dem Target bekannt sein. Diese in unserer Arbeitsgruppe auf vielen Proben gut geprüfte Methodik kann leider die vernünftigen Energieverteilungen für Ionen nicht liefern. Ein Grund dafür ist, dass das Volumen, aus welchem die nachgewiesenen Teilchen nachgewiesen können, nur aus dem Laserstrahldurchmesser bestimmt wird, was natürlich für Ionen nicht realisiert werden kann. Damit ist die Messung der kinetischen Energieverteilung der gesputterten Ionen praktisch nicht verwertbar.

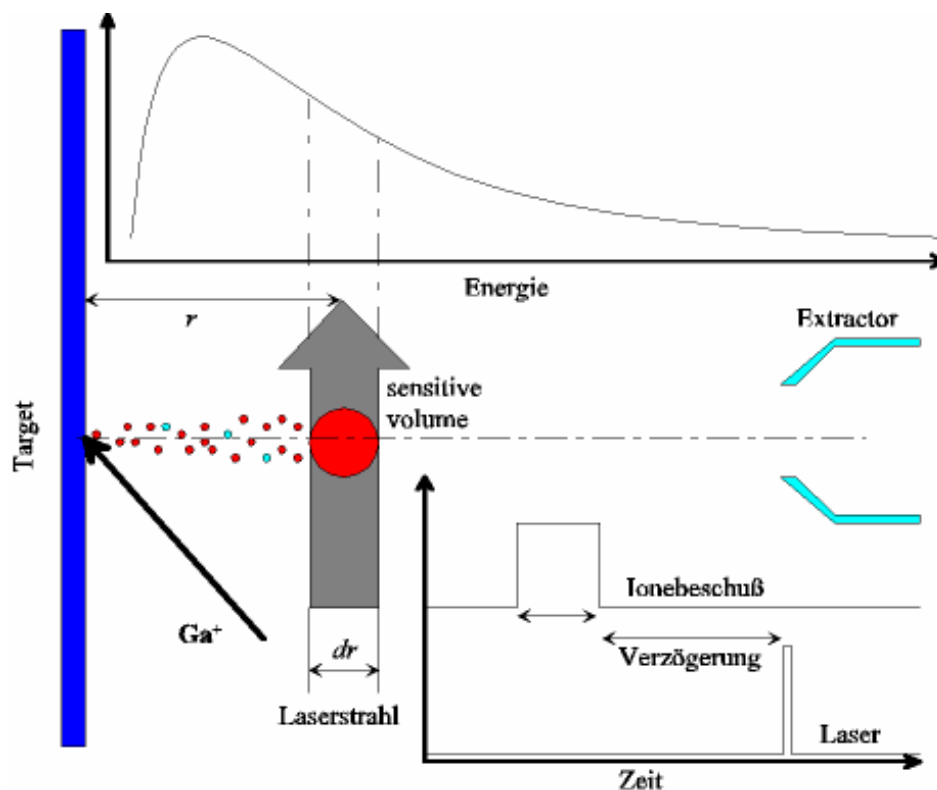


Bild 5.14: Prinzip der Bestimmung der kinetischen Energieverteilung gesputterter neutraler Teilchen und Ionen mit Hilfe der so genannten „Flugzeitmethode“ unter Verwendung der Photoionisation und anschließender Flugzeitmassenspektrometrie.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde eine verbesserte Methodik entwickelt. Hier wird das Ionisierungsvolumen nicht mehr durch den Laserfokus, sondern durch das sensitive Volumen des TOF-Spektrometers bestimmt. Das Bild 5.15 zeigt wie dieses Ziel erreicht wird. Die neutralen und ionisierten Teilchen werden durch den gepulsten Primärteilchenbeschuss ausgelöst. Neutrale Teilchen werden zunächst oberhalb der Oberfläche durch den gepulsten Laserstrahl nachionisiert. Die erzeugten Photoionen werden im TOF-Spektrometer mittels eines gepulsten HV Potentials herausgezogen, welches gleichzeitig mit der Zündung des Laserpulses auf die Probe angewandt wird. Sekundäre Ionen werden bei ausgeschaltetem Ionisationslaser das sensitive Volumen mit unveränderten experimentellen Bedingungen verlassen. Die verschiedenen schnellen Teilchen werden über die unterschiedlichen Flugzeiten zwischen Target und Ionisationsvolumen selektiert. Die Verzögerungszeit zwischen dem ganz kurzen Primärteilchenbeschuss und der Laserpulsdauer wird kontrolliert verändert. Nur Teilchen mit einer bestimmten Geschwindigkeit befinden sich im Ionisationsvolumen während eines Laserpulses je nach eingestellter Verzögerungszeit. Das gemessene Flugzeitmassenspektrum setzt sich nur aus Signalbeiträgen von Teilchen einer genau dieser Verzögerungszeit entsprechender Geschwindigkeit $v = r/t$ zusammen. In diesem

Experiment ist es wichtig sicherzustellen, dass das Positionierungsvolumen mit dem empfindlichen (sensitiven) Volumen des Massenspektrometers, von dem die herausgezogenen ionisierten Partikel extrahiert werden, genau übereinstimmt. Wie in Bild 5.15 dargestellt ist, befindet sich das empfindliche Volumen in einer Entfernung von 6 mm über der Oberfläche und hat eine Breite von ungefähr 1,7 mm. Die Ionen außerhalb des sensitiven Volumens werden im TOF-Spektrum nicht registriert. Diese einzigartige Eigenschaft eines Flugzeitmassenspektrometers erlaubt, gesputterte neutrale Teilchen und sekundäre Ionen unter sonst genau denselben experimentellen Bedingungen zu detektieren. Auf diese Weise werden jene Ionen zur Analyse präsent sein, die sich im Freifeldraum über der Oberfläche entwickelt haben und im sensitiven Volumen während Primärionenbeschusszeit anwesend sind. Bemerkenswert ist, dass das Massenspektrometer zwischen sekundären Ionen und denjenigen, die durch den Laser erzeugt sind, nicht unterscheiden kann. Deshalb erscheinen Ionen von beiden Arten in fast identischen Flugzeitpeaks (Bild 5.16). Man sieht, dass die Flugzeit und deshalb der Entstehungsort der Ionen und Neutralen gut miteinander vergleichbar ist. Die Ursachen der kleinen unterschiedlichen Peakbreiten kann man bei Betrachtung der Energieverteilungen der neutral und positiv geladenen Indiumatome verstehen (Bild 5.17).

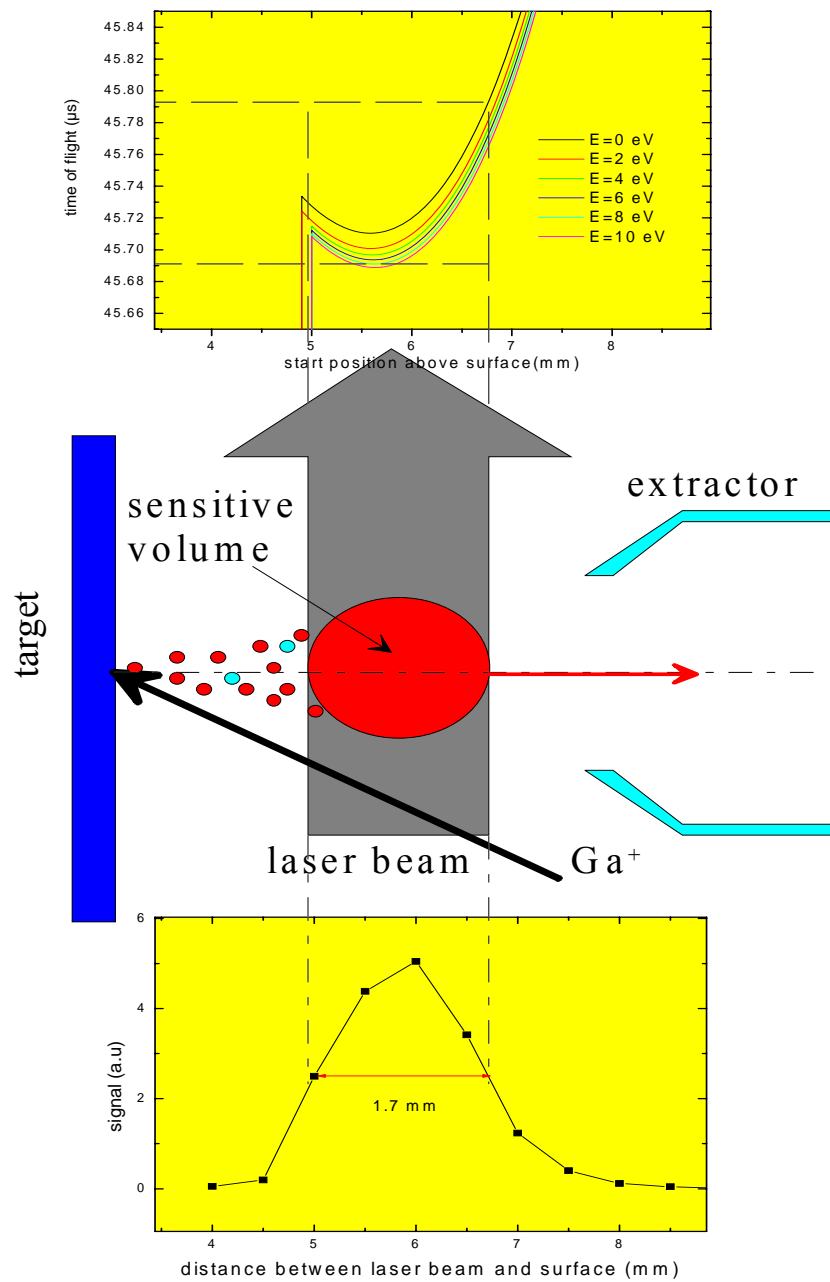


Bild 5.15: Verbesserte Methodik zur Bestimmung der kinetischen Energieverteilung gesputterter neutraler Teilchen und Ionen.

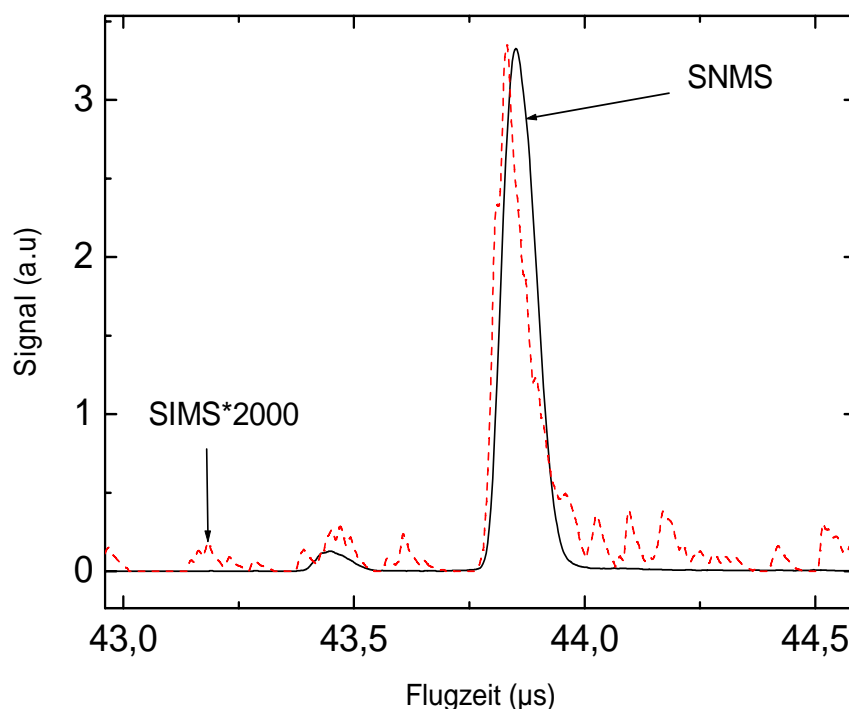


Bild 5.16: Gesamte Flugzeit der In^0 - und In^+ -Atomen in TOF-Massenspektrometer bis zum Ionendetektor.

Die Probe wurde jeweils vor dem Beginn der eigentlichen Messung durch kontinuierlichen sogenannten DC-Beschuss mit dem Ga^+ -Strahl etwa 10 Min mit einer Ionendosis von $1,5 \cdot 10^{11}$ Ionen/s gerastert, um eine reine und von Adsorbaten freie Oberfläche zu bekommen. Danach wurde die Ionenkanone auf gepulsten Betrieb umgestellt. Zur Verbesserung der Energieauflösung wird hierbei eine Verkürzung der Primärpulsdauer auf 100 ns vorgenommen. Andererseits ist die weitere Optimierung der Messung wegen der festen Dauer des Laserpulses von $\Delta t = 20$ ns nicht möglich. Ebenso muss das Ionisierungsvolumen Δr möglichst klein gegenüber der Flugstrecke r sein. Mit zunehmendem Abstand r von der Probe nimmt aber auch die Teilchendichte und damit das Nutzsignal stark ab ($\propto r^{-2}$). Deshalb ist es wichtig einen gewissen Kompromiss zwischen eingestellten Δr und r zu finden.

Für jede eingestellte Verzögerungszeit wurde ein Massenspektrum aufgenommen, das jeweils über 10000 Messzyklen (Laserschüsse) gemittelt wurde. Für die weitere Auswertung dieser Massenspektren wurde immer das Maximum des In_{115} -Signals benutzt. Der erhaltene Wert in Abhängigkeit von der eingestellten Verzögerung stellt zunächst die Flugzeitverteilung der emittierten Teilchen dar, die anschließend in eine Geschwindigkeits- bzw. Energieverteilung umgerechnet werden kann.

5.5.3 Kinetische Energieverteilungen

Aus den gemessenen Signalen, die zu den Flugzeitverteilungen führen, lassen sich die kinetischen Energieverteilungen bestimmen. Das Bild 5.17 zeigt die gemessenen Emissionsenergiespektren von gesputterten neutralen Indium-Atomen und den jeweiligen positiv geladenen sekundären Ionen. Die Signalintensitäten wurden dabei aus einer Serie von Massenspektren, die bei verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen Beschuss- und Laserpuls gemessen wurden, ermittelt. Die abrupte Absenkung der SIMS-Energieverteilung zu kleineren Energien hin ist ein rein technisches Problem, das im nächsten Abschnitt besprochen wird. Um mögliche Energiediskriminationseffekte unseres Instrumentes zu untersuchen, wird die Energieverteilung der neutralen Teilchen mit der wohlbekannten Vorhersage der Stoskaskadentheorie verglichen [129]:

$$f(E) \propto \frac{E}{(E + U_b)^3} \quad \text{Gl. 5.11}$$

wobei U_b die Oberflächenbindungsenergie und $f(E)$ die Energieverteilung der gesputterten Teilchen sind.

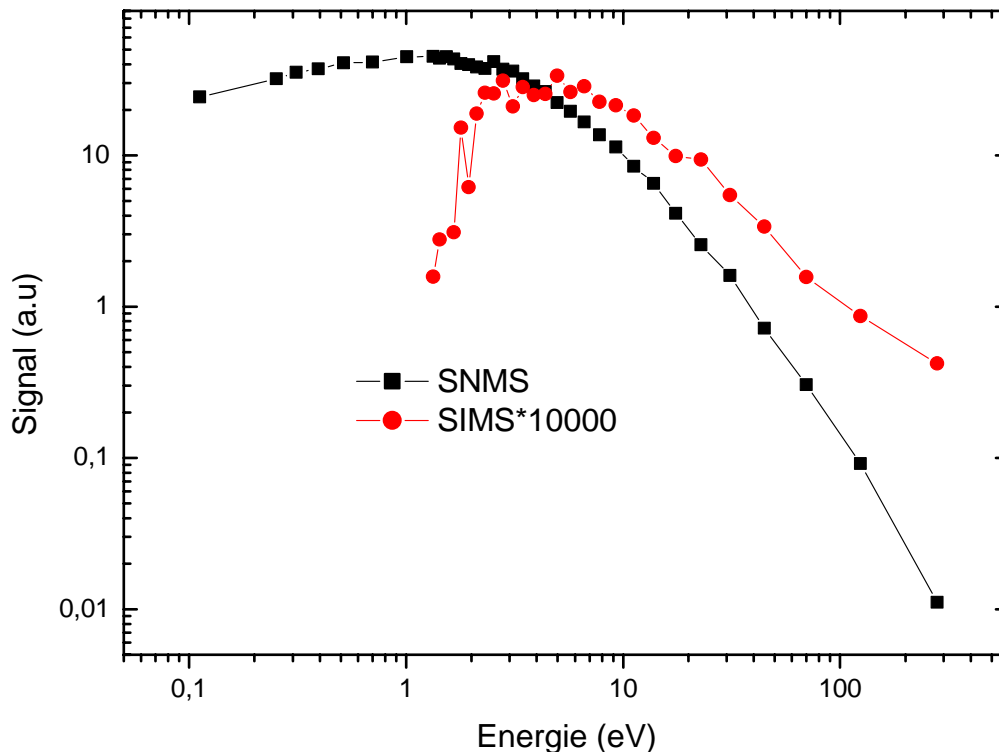


Bild 5.17: Integrierte Signalintensitäten nachionisierter, neutraler gesputterter In-Atome und positiver In-Ionen als Funktion der Emissionsenergie.

Ein entsprechend zu den experimentellen Angaben passender Fitparameter U_b läuft auf einen Wert von 2.2 eV hinaus, der ziemlich nah der Sublimierungsenergie des Indiums (2.5 eV) [124] ist. Offenbar wird die gemessene Geschwindigkeitsverteilung durch instrumentelle Artefakte nicht stark beeinflusst.

Wie die gemessenen Flugzeitverteilungen, die sich aus Einzelmessungen bei verschiedenen Verzögerungszeiten zusammensetzen, in die Verteilung der kinetischen Energie umgerechnet werden können, ist sehr detailliert in einer früheren Arbeit analysiert worden [17] und wird hier nur kurz zusammengefasst. Die Proportionalität zwischen Signal und Flugzeitverteilung

$$S(t) \propto f(v) \cdot v \quad \text{Gl. 5.12}$$

lässt sich wegen $\frac{dv}{dE} \propto \frac{1}{v}$ zur Energieverteilung umformen:

$$f(E) \propto \frac{S(t)}{v^2} \propto S(t) \cdot t^2 \quad \text{Gl. 5.13}$$

Das gemessene Signal $S(t)$, das bei einer Verzögerungszeit t in einem Abstand r von der Targetoberfläche gemessen wird, ist durch die Beziehung gegeben:

$$S(t) \propto f(v) \frac{v}{r} [\Delta r + v \Delta t] \quad \text{Gl. 5.14}$$

Hierbei bezeichnet $v=r/t$ die durch die gewählte Flugzeit t selektierte Geschwindigkeit und $f(v)$ die Geschwindigkeitsverteilung der gesputterten Teilchen. Für die Umrechnung dieses gemessenen Signals in die Energieverteilung gilt:

$$f(E) \propto \frac{S(t)}{mv^2 \tau [\Delta r + v \Delta t]} \propto \frac{S(t) \cdot t^2}{\Delta r + v \Delta t} \quad \text{Gl. 5.15}$$

Der zweite Term im Nenner ist nur dann zu berücksichtigen, wenn der Ionisationsprozess vollständig gesättigt ist. Man kann im ungesättigten Fall annehmen, dass so viele Neutralteilchen ohne ionisiert zu werden das Ionisationsvolumen verlassen, wie neue hinzukommen.

5.5.4 Experimentelle Bestimmung der spektralen Ionisationswahrscheinlichkeit

Aus der experimentell bestimmten Geschwindigkeitsverteilung des Indiummonomers kann man die mittlere Ionisationswahrscheinlichkeit durch

$$\langle \alpha^+ \rangle = \frac{\int f(v) \cdot \alpha(v) \cdot dv}{\int f(v) \cdot dv} \quad \text{Gl. 5.16}$$

berechnen.

Aus den Daten, die im Bild 5.17 präsentiert werden, folgt offensichtlich, dass die spektrale Ionisationswahrscheinlichkeit qualitativ mit der zunehmenden Emissionsgeschwindigkeit zunimmt. Im Prinzip wird dieser Befund von praktisch allen veröffentlichten Theorien der sekundären Ionenbildung während des Sputterns erwartet.

Für eine mehr quantitative Diskussion wird im Bild 5.18 die spektrale Ionisierungswahrscheinlichkeit $\alpha^+(v)$ von Indiumatomen in Abhängigkeit sowohl von der Geschwindigkeit als auch von der inversen Geschwindigkeit eingetragen. Man sieht, dass drei verschiedene Regime wahrgenommen werden können. Im Bereich sehr niedriger Emissionsgeschwindigkeiten stimmen die gemessenen Daten mit keiner bisherigen Messung überein und sind auch durch keine der bislang veröffentlichten Ionisationsmodelle erklärbar.

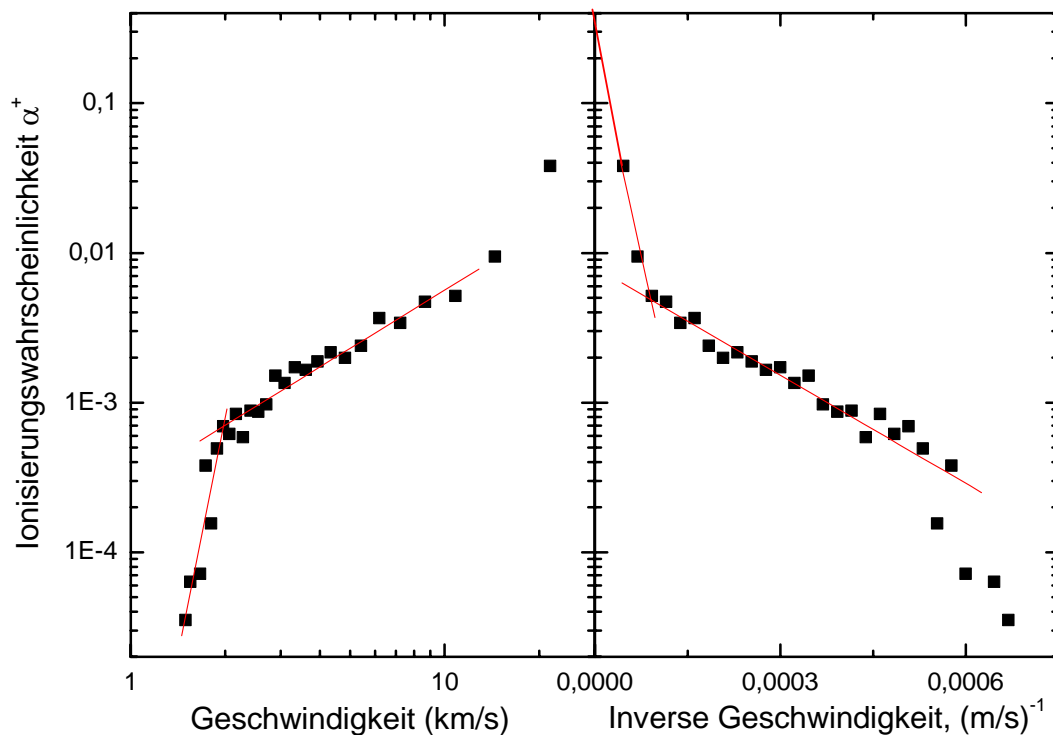


Bild 5.18: Abhängigkeit der gemessenen Ionisierungswahrscheinlichkeit α^+ als Funktion der Geschwindigkeit des Indiumatoms.

Es ist daher sehr wichtig festzustellen, ob es sich hierbei um einen Artefakt der Messung handelt. Die beobachtete Unterdrückung der Sekundärionenemission bei sehr niedrigen Geschwindigkeiten kann an einem Restfeld liegen, welches während der

Freiflugphase zwischen Oberfläche und Nachweisvolumen im Extraktionsbereich herrscht und die Sekundärionen ablenkt. Insbesondere ein von 0 unterschiedliches Probenpotential kann zur vollständigen Unterdrückung geringer Geschwindigkeiten im Massenspektrum führen. Dies war bei der im Bild 5.18 dargestellten Messung der Fall. Aus der Betrachtung der Energieverteilungen im Bild 5.17 sieht man eine drastische Absenkung des SIMS-Signals in den Bereich von kleinen Energien, was in der Stoskaskadentheorie nicht vorhersagt wurde [129]. Das Ergebnis des Experiments war offenbar von Störungen beeinflusst. Diese wurden jedoch erst später entdeckt. Wird das Target bei der Messung der Energieverteilungen nicht geerdet sondern auf ein beliebiges Potential gelegt, beeinflusst dies auch die Emission der gesputterten Spezies. Das Bild 5.19 zeigt die tatsächliche Ausgangsspannung der schnellen Behlke-Schalter, die letztendlich auf dem Target liegt, bei verschiedenen Eingangsspannungen. Der Schalter muss bei der HV-Pulsende auf 0 V springen. Stattdessen sieht das Target ständig ein gewisses Potential, das mit der Steigung der Eingangsspannung exponentiell wächst. Die Ursachen dafür sind die für den Verpolungsschutz eingebauten Dioden (Bild 4.37), deren technische Charakteristiken dazu führen, dass die Ausgangsspannung von Behlke-Schalter nicht exakt 0 wird. Das hier durchgeführte Experiment wurde mit der Targetspannung von 2,5 kV bei der Restspannung von 7,8 V gemessen. Für eine kleine Startenergie der Ionen kann es bedeuten, dass sie überhaupt nicht analysiert werden können. Für die Beseitigung eines solchen technischen Problems muss auf dem Low-HV-Eingang eine entsprechende negative Spannung angelegt sein.

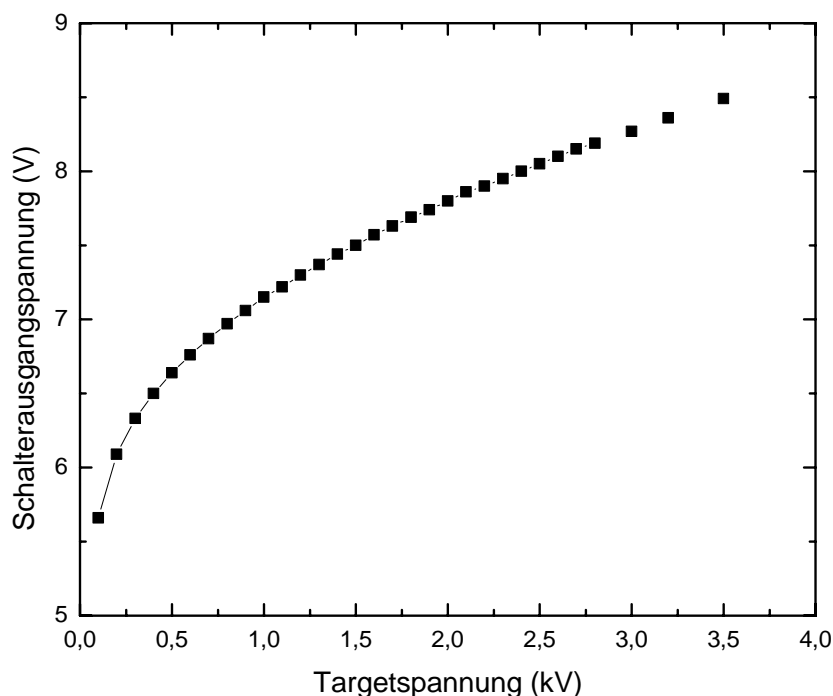


Bild 5.19: Gemessene Spannung am Ausgang der umgetriggerten HV-Schaltbox HTS61 als Funktion der angelegten Eingangsspannung.

Da die Messung aber an der ursprünglichen Apparatur nicht mehr wiederholt werden konnte, da sowohl erst der Laser als auch dann die Ga^+ -Quelle zwecks Umrüstung beim Hersteller waren, wurden entsprechende Messungen an einer anderen TOF-Apparatur wiederholt. Diese werden jetzt hier beschrieben und diskutiert.

Um die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit richtig zu messen, werden die drei neuen Serien von identischen Messungen an einer anderen TOF Apparatur durchgeführt, die grundsätzlich in der Doktorarbeit von Andrey Samartsev beschrieben wurden [130]. Die Indiumprobe wurde mit Ar^+ -Ionen bei 5 keV beschossen.

Die typischen kinetischen Energieverteilungen der Ionen und neutralen Atome von Indium sind im Bild 5.20 dargestellt.

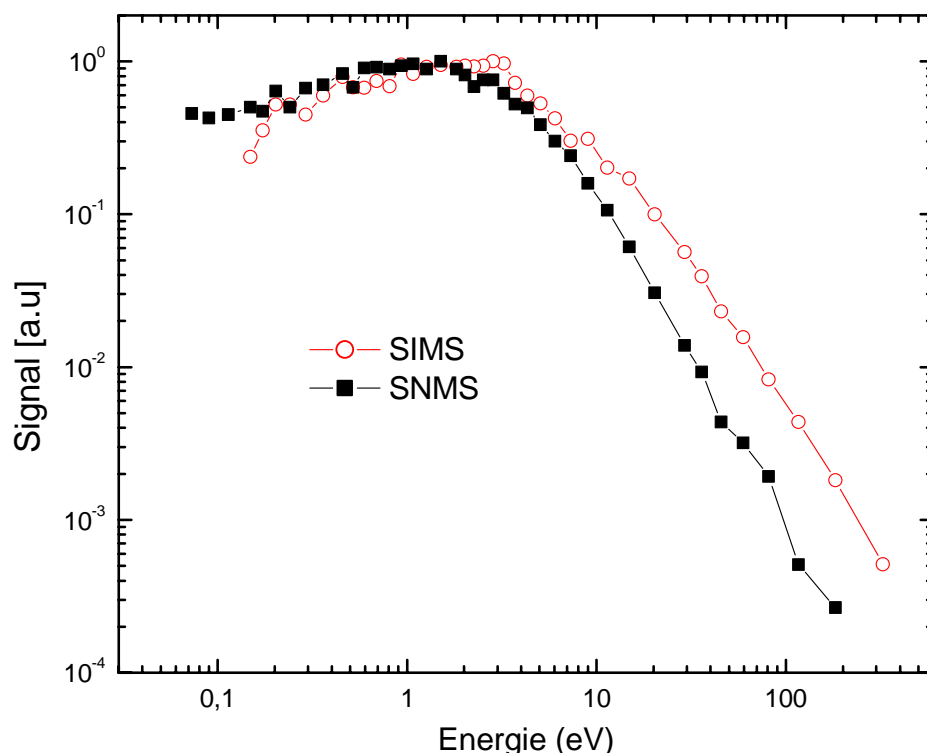


Bild 5.20: Integrierte Signalintensitäten nachionisierter, neutraler gesputterter In-Atome und positiver In-Ionen als Funktion der Emissionsenergie; Primärionenbeschuss: 5 keV Ar^+ .

Wie im Bild 5.21 dargestellt ist, befindet sich das empfindliche Volumen während eines Experiments in einer Entfernung von 7 mm über der Oberfläche und hat eine Breite von ungefähr 1,3 mm. Der Pulsbreitenunterschied ist entstanden, weil das SNMS-Signal im analogen Betrieb und das SIMS-Signal mit Hilfe eines Diskriminators erfolgten. Die Ausgabe des Diskriminators erfolgt zeitlich verzögert mit einer Breite von 10 ns.

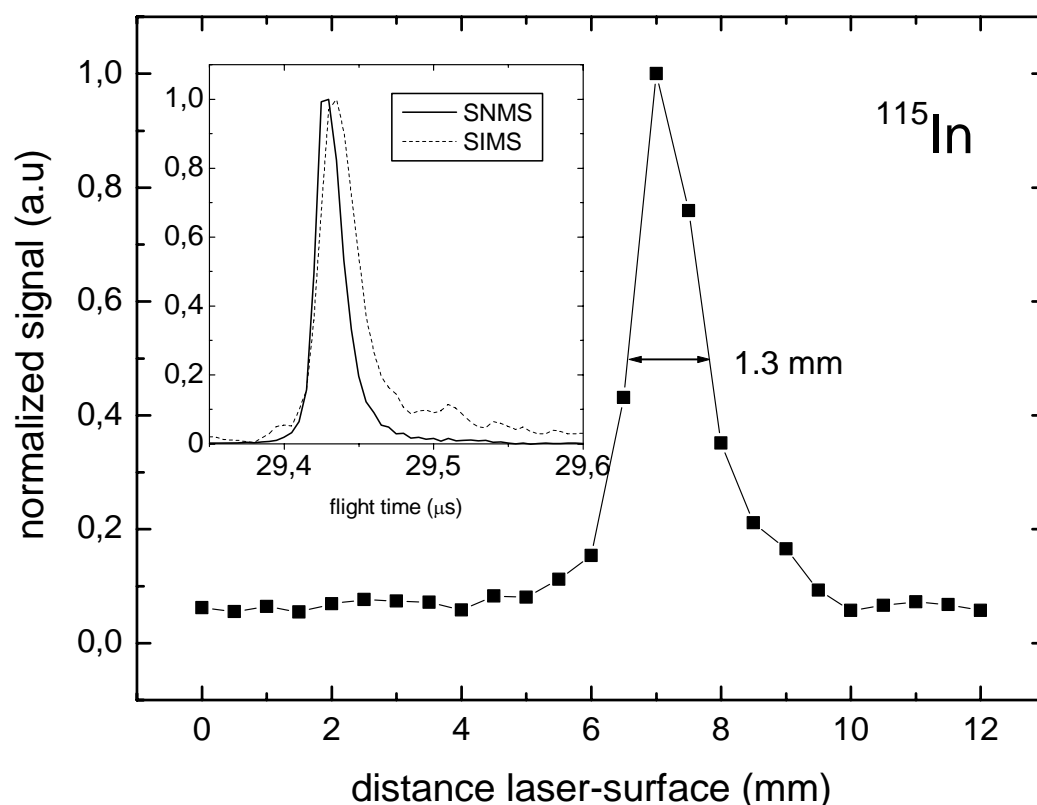


Bild 5.21: Bestimmung der sensitiven Volumen des TOF-Massenspektrometer mit kurzem Flugzeitrohr: Signal der gesputterten neutralen Indium-Atome als Funktion der Entfernung des Ionisationslasers von der Oberfläche. Kleines Bild zeigt die gesamte Flugzeit der In^0 und In^+ -Atomen in TOF-Massenspektrometer bis zum Ionendetektor.

Bild 5.22 zeigt die aus drei Messungen gemittelte spektrale Ionisierungswahrscheinlichkeit $\alpha^+(v)$ als Funktion der kinetischen Energie von Indiumatomen. Die daraus folgende spektrale Ionisierungswahrscheinlichkeit $\alpha^+(v)$ in der Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und von der inversen Geschwindigkeit sind im Bild 5.23 eingetragen. Man sieht, dass hier auch wieder drei verschiedene Regime vorhanden sind.

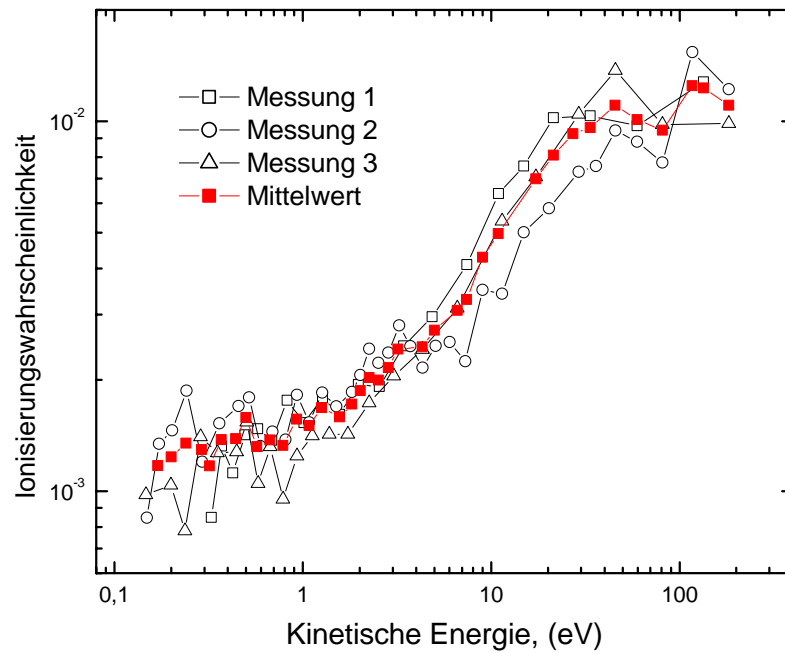


Bild 5.22: Abhängigkeit der gemessenen Ionisierungswahrscheinlichkeit α^+ als Funktion der Energie des Indiumatoms. Roter Verlauf ist Mittelung aller Messungen.

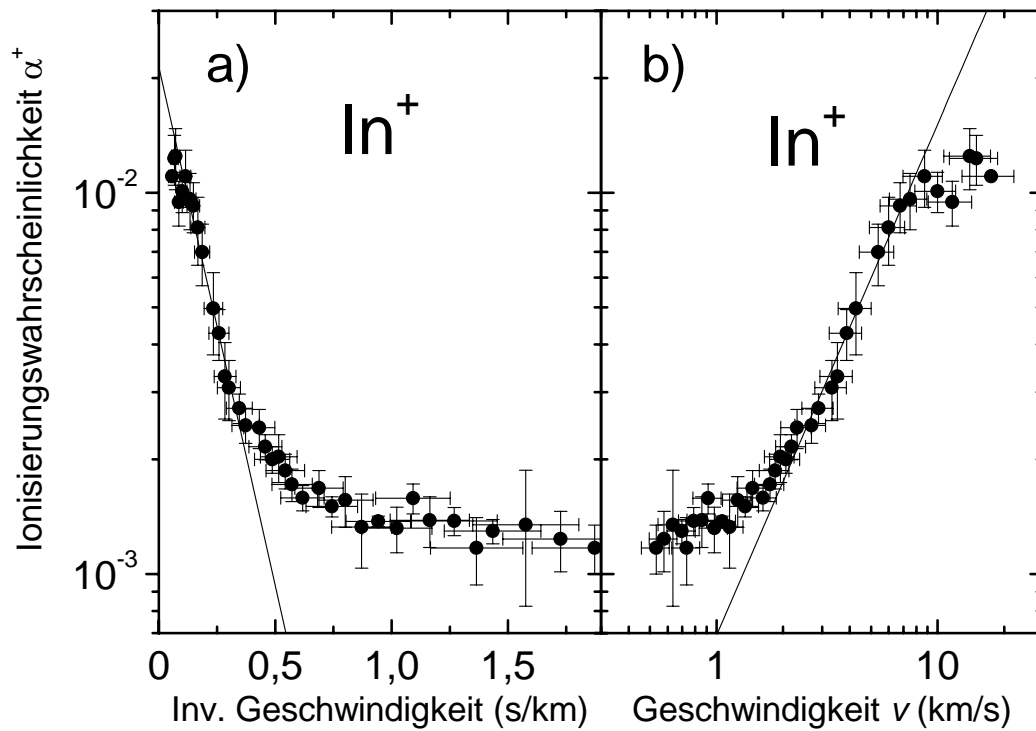


Bild 5.23: Abhängigkeit der gemessenen Ionisierungswahrscheinlichkeit α^+ als Funktion der Geschwindigkeit des Indiumatoms.

Die wesentlichen Ergebnisse dieses Experiments sind:

- 1) Das wohletablierte Verfahren zur geschwindigkeitsselektiven Detektion der Neutralteilchen wurde hier auf die geschwindigkeitsselektive Detektion der Sekundärionen unter ansonsten identischen experimentellen Bedingungen erweitert.
- 2) Der quantitative Vergleich der SIMS- und SNMS-Signale erlaubt damit die Bestimmung absoluter Ionisierungswahrscheinlichkeiten zerstäubter Teilchen ohne weitere Annahmen bezüglich der energieabhängigen Transmission des Massenspektrometers. Obwohl daher im Bild 5.20 dargestellten Geschwindigkeits- bzw. Energieverteilungen im Prinzip durch Energiediskriminierungseffekte verfälscht sein können, heben sich diese bei der Bestimmung der im Bild 5.22 bzw. Bild 5.23 dargestellten α^+ weg.
- 3) Die ermittelten $\alpha^+(\nu)$ bestätigen im Wesentlichen Ergebnisse, die auch in anderen Arbeiten gewonnen wurden, und sind durch die Überlagerung nichtadiabatischer Anregungsmechanismen (im Bereich hoher ν) und kollektiver elektronischer Anregung (im Grenzfall kleiner ν) erklärbar.
- 4) Interessant sind die Ergebnisse bei sehr hohen Geschwindigkeiten:
 - ab etwa 10 km/s wird eine Sättigung von $\alpha^+(\nu)$ beobachtet;
 - die Extrapolation der Daten auf $\nu \rightarrow \infty$ liefert $\alpha^+ \approx 2 \cdot 10^{-2}$. Diese Beobachtung steht in krassem Widerspruch zur theoretischen Vorhersage, nach der der prä-exponentielle Vorfaktor in Gl. 2.16 in allen publizierten Modellen zur Sekundärionenbildung erklärt werden kann. Daraus folgt, dass die „infinite-velocity“ Methode zur SIMS-Quantifizierung (Eliminierung des Matrixeffekts [124]) nicht funktioniert
- 5) Unter der Annahme, dass Energiediskriminierungseffekte nicht so stark sind (gute Übereinstimmung der SNMS-Energieverteilung mit Thomson-Formel), können die Geschwindigkeitsverteilungen im Bild 5.20 zur Bestimmung der mittleren inversen Emissionsgeschwindigkeiten von Neutralteilchen und Sekundärionen benutzt werden.

Die gemessene gezeigte Energieverteilung kann verwendet werden, um die durchschnittliche inverse Emissionsgeschwindigkeit $\langle v^{-1} \rangle$ von emittierten Partikeln zu abschätzen. Dieser Parameter, und insbesondere seine Schwankung zwischen gesputterten neutralen Atomen und sekundären Ionen, ist wichtig z.B. für die Einführung eines Korrektur-Faktors für die richtige Abschätzung der spektralen Ionisationswahrscheinlichkeiten, die vorher in unserer Arbeitsgruppe gemessen wurde [122,126]. Integration der in der Bild 5.20 gezeigten Verteilung gemäß

$$\langle v^{-1} \rangle = \frac{\int_0^{\infty} v^{-1} f(v) dv}{\int_0^{\infty} f(v) dv} = \frac{\int_0^{\infty} v^{-1} f(E) dE}{\int_0^{\infty} f(E) dE} \quad \text{Gl. 5.17}$$

gibt $\langle v^{-1} \rangle_{ion} / \langle v^{-1} \rangle_{neutral} = 0,596$. Es ist überraschend, dass die Wirkung auf die durchschnittliche inverse Emissionsgeschwindigkeit relativ klein ist, obwohl die Geschwindigkeitsverteilung von sekundären Ionen und Atomen größtenteils verschieden zu sein scheint. Die früher in unsere Arbeitsgruppe durchgeführten Messungen zur Bestimmung der Ionisationswahrscheinlichkeit [122,123,126] sind maximal mit einem Fehler mit einem Faktor 2 behaftet.

5.6 Die Ionenstrahlinduzierte Desorption und Laserpostionisation von L-Tryptophan

Gegenstand des nächsten Kapitels ist es, das Photoionisationsverhalten organischer neutraler Moleküle zu untersuchen, welche durch einen Zerstäubungsprozess von einer Festkörperoberfläche in die Gasphase übertragen wurden. Wie schon im ersten Kapitel erwähnt wurde, können die emittierten Spezies bereits als molekulare Precursor an der Oberfläche vorliegen, auf welche dann aus der Stoßkaskade genügend Energie übertragen wird, um die Bindung zur Oberfläche zu brechen. Ein durch Stoßprozesse dominierter Emissionsprozess kann auch zur inneren (ro-vibronischen) Anregung eines gesputterten Moleküls führen. Es ist daher davon auszugehen, dass das Photoionisationsverhalten solcher Moleküle durch diese innere Anregung beeinflusst wird.

5.6.1 Messungen in anderen Arbeitsgruppen

Ein besonders gut untersuchtes Beispiel hierfür liefert das Tryptophan, dessen Ionisationsverhalten schon in einigen Gruppen untersucht wurde [24,131]. Das Bild 5.24 zeigt die Strukturformel des L-Tryptophan-Moleküls.

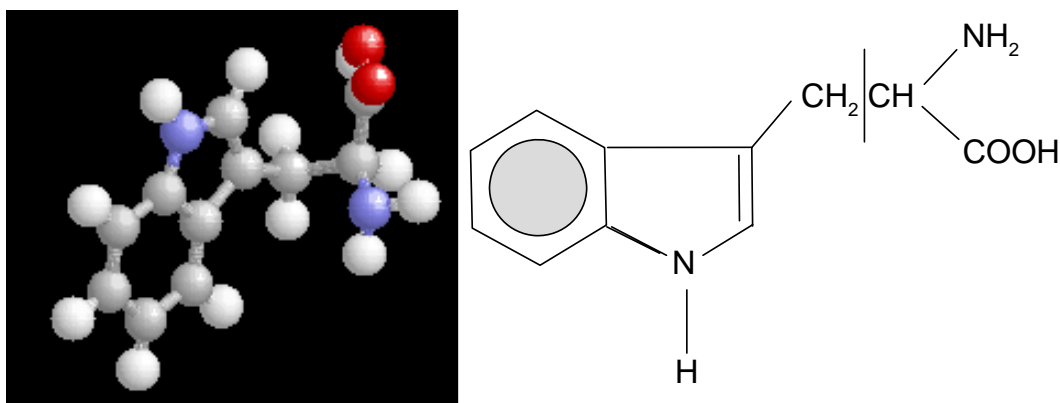


Bild 5.24: Strukturformel des Tryptophan-Moleküls

Ayre et al. [24] haben sehr detailliert gezeigt, dass das Photoionisationsverhalten stark von der Überführungsart dieses Moleküls in die Gasphase abhängt. Die gesputterten Moleküle wurden mit den verwendeten Photoionisationsmethoden nur als Fragmente nachgewiesen. Andererseits ist die Freisetzung des Tryptophans durch thermische Verdampfung relativ gut gelungen. Mit der Laserablationsmethode wurde zusammen mit vielen Fragmenten nur ein kleines Signal von Tryptophan beobachtet. Hierbei wurden sowohl Multiphotonen-, als auch Einphotonenabsorptionsprozesse studiert [24]. In dieser Arbeitsgruppe wurde für den Einphotonen-Ionisationsprozess ein Laserstrahl mit der Wellenlänge von 118 nm verwendet, was einer relativ hohen

Photonenenergie von 10.5 eV entspricht. Das Ionisationspotential des Tryptophan von ca. 8.4 eV liegt deutlich unterhalb dieser Energie. Bei der Absorption eines Photons bleibt eine Energie von etwa 2 eV über. Sie kann teilweise als innere Energie in das Molekül eingebracht werden, was zur seiner Fragmentierung führen kann. Das Bild 5.25 zeigt die aus diesen Messungen gewonnenen Massenspektren.

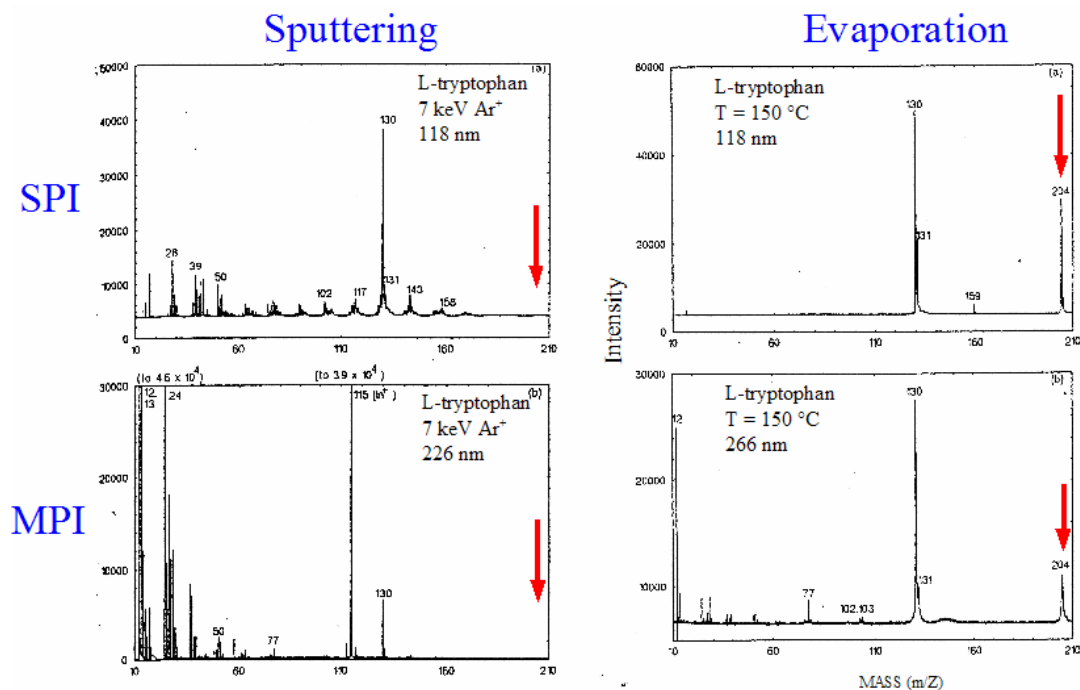


Bild 5.25: Massenspektrum gesputterter und verdampfter neutraler Tryptophan-Moleküle, welche durch Laserstrahlung mit 118 nm bzw. 226 nm photoionisiert wurden [24].

5.6.2 Messergebnisse und ihre Diskussion

Zentrale Idee des hier durchgeführten Experiments ist die Optimierung des Prozesses der Einphotonenionisation gesputterter Moleküle, wobei die benutzte Photonenenergie im Bereich der Ionisationsschwelle liegt. Daher erwartet man, dass in dem gebildeten Ion kein zusätzlicher Eintrag innerer Energie zur Verfügung steht. Das prinzipielle Energiediagramm eines solchen Prozesses für ein polyatomares Molekül zeigt das Bild 5.26.

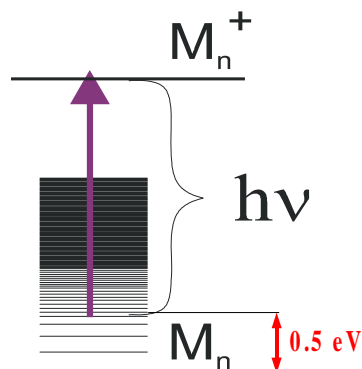


Bild 5.26: Schematische Darstellung der Ein-Photonenabsorption eines mehratomigen Moleküls.

Man sieht, dass ein Übergang aus dem elektronischen Grundzustand des neutralen Moleküls durch Absorption eines Photons, der nur für Photonenenergien ($h\nu$) oberhalb des Ionisationspotentials (IP) möglich ist, für $h\nu \approx IP$ notwendigerweise in den Schwingungs-Grundzustand des Molekülions führt. Deshalb können die intern nicht angeregten Moleküle durch die Verwendung einer Photonenenergie, die knapp unter dem Ionisationspotential liegt, ionisiert werden. Dabei wird eine Molekülfragmentierung durch Absorption eines einzigen Photons fast unmöglich. Wenn dagegen das neutrale Molekül intern angeregt wird, kann ein Teil der Photonenenergie durch das freigesetzte Elektron mitgenommen werden, was zur Absorption in einen schwingungsangeregten Ionenzustand führt. Die innere Anregungsenergie des gebildeten Ions kann jedoch nicht größer als die des Ausgangszustands werden. Dadurch ist ein Aufheizen des Ions durch den Photoionisationsprozess ausgeschlossen. Aber das Ion kann trotzdem fragmentieren, wenn seine innere Energie oberhalb der Dissoziationsschwelle liegt. Das entscheidende Problem ist deshalb die Minimierung der Fragmentationswahrscheinlichkeit. Dafür ist es notwendig, ein schwingungsangeregtes Molekül mit Photonenenergien zu ionisieren, welche unterhalb des eigentlichen Ionisationspotentials liegen. Ein solcher Übergang führt dazu, dass die innere Energie des gebildeten Ions unterhalb derjenigen des neutralen Ausgangsmoleküls liegt. Das Molekül wird bei der Ionisation daher effektiv gekühlt. Wie aus Bild 5.26 ersichtlich, ist die minimal zur Ionisation benötigte Photonenenergie um die innere Anregungsenergie des neutralen Ausgangsmoleküls erniedrigt. Ein entsprechender Absorptionsprozess führt in den Schwingungs-Grundzustand des Molekülions. Der Querschnitt für einen solchen „Sub-Threshold“-Ionisationsprozess ist im Wesentlichen durch den Franck-Condon-Faktor für den Übergang zwischen den beiden Schwingungszuständen bestimmt, welcher von der geometrischen Struktur der neutralen und ionisierten Moleküle abhängt.

Die erste Überprüfung der „Sub-Threshold“-Ionisation wurde auf Basis der neutralen Ag_n -Cluster durch den Beschuss einer polykristallinen Silberoberfläche mit Ar^+ -Ionen durchgeführt. Ag_n -Cluster wurden entweder mit 193 nm oder mit 157 nm photoionisiert. Die Ionisationspotentiale von Silberclustern liegen im Bereich zwischen

den zugehörigen Photonenenergien von 6.4 und 7.9 eV. Dies gilt vor allem für die Spezies Ag_4 , Ag_6 und Ag_8 . Die dazwischen liegenden Cluster mit ungerader Anzahl von Atomen und alle größeren Cluster besitzen Ionisationspotentiale unterhalb von 6.4 eV [113,132]. Man erwartet daher für kalte, intern nicht oder nur wenig angeregte Cluster bei Ionisation mit 193 nm und unter Bedingungen niedriger Laserintensität (Vernachlässigung von Mehrphotonenprozessen) ein Spektrum, in dem die Signale von $\text{Ag}_{4,6,8}$ fehlen, während diese Signale bei Ionisation mit 157 nm sichtbar sein sollten. Genau dies wurde von *Lai Hing* et al. [133] an einem Düsenstrahl experiment beobachtet (Bild 5.27).

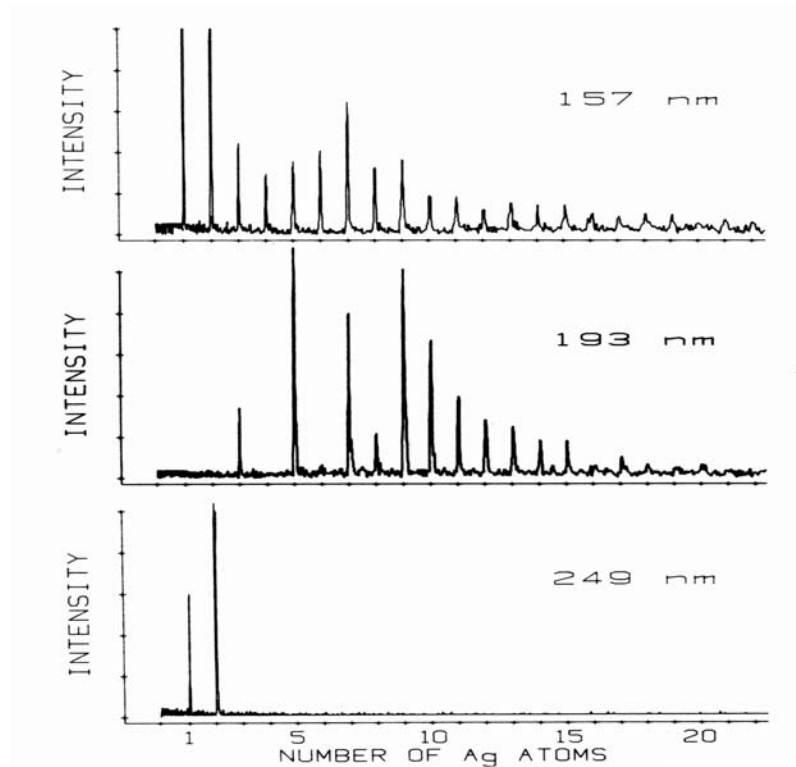


Bild 5.27: TOF-Spektren photoionisierter, in einem Düsenstrahl erzeugter neutraler Ag_n -Cluster für verschiedene Wellenlängen des Ionisationslasers, gemessen bei niedriger Laserintensität [133].

Dasselbe Experiment an gesputterten Clustern liefert die im Bild 5.28 dargestellten Spektren. Man erkennt deutlich, dass auch mit einer Photonenenergie von 6.4 eV die Ionisation von $\text{Ag}_{4,6,8}$ möglich ist. Aus diesen Daten folgt, dass die Sub-Threshold-Ionisation gesputterter Silbercluster sogar bei Energiedefiziten bis zu 0.75 eV möglich ist.

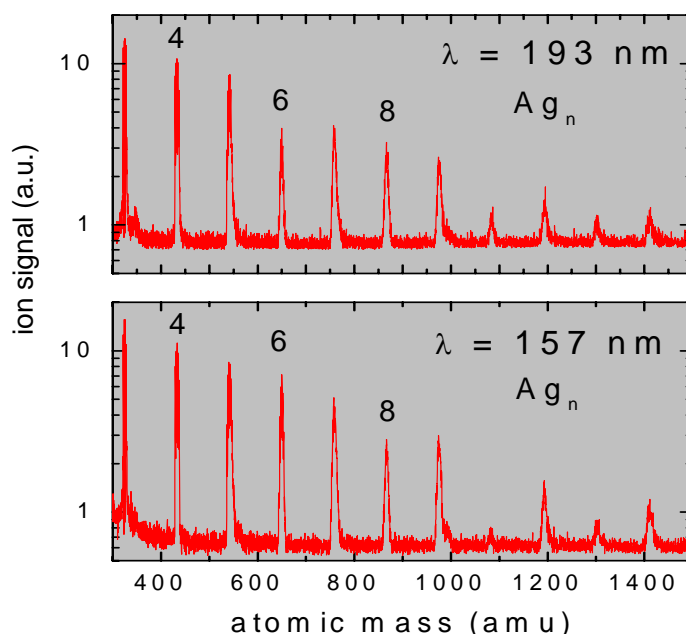


Bild 5.28: Massenspektren photoionisierter, gesputterter neutraler Ag_n -Cluster für verschiedene Wellenlängen des Ionisationslasers.

Die Messungen zur Abhängigkeit des Ionisationsverhaltens von der Photonenenergie für In_n -Cluster durch den Beschuss mit Xe^+ -Ionen wurden schon von Christian Staudt zusammen mit einer Arbeitsgruppe an der Katolieke Universiteit in Leuven durchgeführt [134]. Das Ergebnis für „kalte“ Düsenstrahlcluster und „heiße“ Sputtercluster ist in Bild 5.29 enthalten. Man erkennt deutlich den Unterschied zwischen beiden Verläufen. Die Ionisation gesputterter Cluster ist möglich auch im Energiebereich unterhalb des Ionisationspotentials, der aus der linearen Extrapolation der am Düsenstrahl gemessenen Signale ermittelt wurde. Man erkennt, dass die gemessene Ionisationseffizienz in diesem Energiebereich monoton mit abnehmender Photonenenergie fällt. Gleichzeitig mit monotonem Abfall der Ionisationseffizienz unterhalb der Ionisationsschwelle nimmt jedoch der oben beschriebene Kühlungseffekt zu. Damit kann die Fragmentierungswahrscheinlichkeit abnehmen.

In diesem Experiment gelang insbesondere der experimentelle Nachweis, dass die erwartete Sub-Threshold-Ionisation tatsächlich auftritt und zum fragmentierungsarmen Nachweis komplexer gesputterter molekularer Spezies ausgenutzt werden kann. Dies gilt offenbar für anorganische Cluster ebenso wie für organische Moleküle. Die erhaltenen Daten sind jedoch bei weitem noch nicht ausreichend, um konkrete Aussagen über die mit dieser Methode erreichbaren Ionisationseffizienzen zu erhalten. Insbesondere im Bereich der Photoionisation mit durchstimmbarer Laserstrahlung fehlen noch Daten an organischen Molekülen, welche aufgrund der relativ hohen Ionisationspotentiale nur mit durchstimmbarer Strahlung im VUV-Spektralbereich gewonnen werden können.

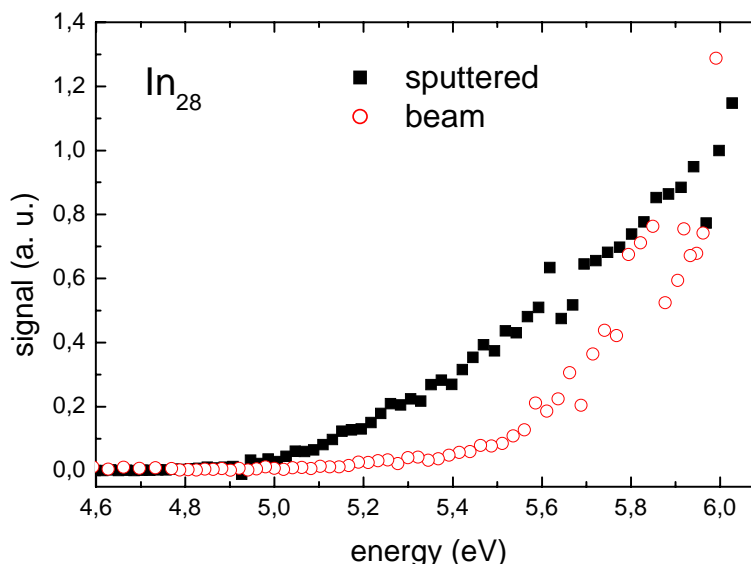


Bild 5.29: Photoionisationseffizienz gesputterter neutraler In_{28} -Cluster als Funktion der Photonenenergie [134].

Die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Experimente sollen dazu dienen, die Idee der „Sub-Threshold“-Ionisation intern angeregter komplexer, mehratomiger Tryptophan experimentell zu überprüfen und zu verifizieren. Tryptophan ist ein elektrisch hochisoliertes Material. Deshalb kann man ihn mit einem Ionenstrahl nicht einwandfrei beschießen. Um das Problem zu lösen, muss man die beschussinduzierte Aufladung kompensieren. Dafür können Elektronen dienen, welche ebenfalls durch Ionenbeschuss z.B. aus einer Metalloberfläche ausgelöst werden. Eine andere Möglichkeit ist die Benutzung der Elektronenquelle, die in Kapitel 4.6 beschrieben wurde.

Die Probe wurde auf drei verschiedene Arten präpariert, die im Bild 5.30 dargestellt sind. Im Ersten wird Tryptophanpulver in eine Indiumoberfläche gepresst. Im Zweiten wird Tryptophan mit sehr gut leitendem und haftendem Leitsilber durchgemischt und auf die Edelstahloberfläche aufgebracht (Für diesen Fall ist es leider schwer im Flugzeitmassenspektrum das Tryptophan-Moleküle von der charakteristischen Masse von Leitsilber zu unterscheiden, weil beide gleich 204 amu sind). Im Dritten wird Tryptophan zuerst in Isopropanol aufgelöst und im flüssigen Zustand auf ein Edelstahlplättchen mit aufgeklebtem Edelmetallnetz gleichmäßig verteilt. Die Präparationsmethode wurde in früheren Experimenten von Ayre et al. verwendet [24]. Als beste Präparationsart hat sich in diesem Experiment die erste erwiesen. Der Durchmesser des aus der Ar^+ -Ionenquelle extrahierten Strahls ist groß gegen die Korngröße des Tryptophanpulvers. Deshalb werden sowohl Tryptophan als auch Indium in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander beschossen. Die dabei aus der Indiumoberfläche ausgelösten Elektronen kompensieren die positive Aufladung der Tryptophankörner.

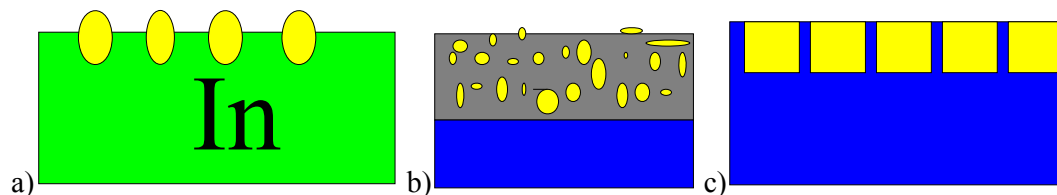


Bild 5.30: *Präparationsarten des Tryptophans: a) in eine Indiumoberfläche gepresstes Tryptophanpulver, b) Gemisch von Tryptophan und flüssigen Silber auf einer Edelstahloberfläche, c) gleichmäßig verteiltes Tryptophan in den Stahlnetzmaschen auf Edelstahlnunterlage.*

Das Bild 5.31 zeigt die mit dieser Technik erhaltenen Massenspektren für die Ionisation mit 193 bzw. 157 nm unter kontinuierlichem Ar^+ -Ionenbeschuss. Als wichtigstes Ergebnis dieses Experiments ist zu erkennen, dass bei der Ionisation mit einer Photonenenergie von 7.9 eV, d. h. knapp unterhalb der Ionisationspotentials von 8.4 eV des Tryptophans, ein deutliches Signal des vollständigen, unfragmentierten Moleküls gemessen wird (Masse 204). Dies ist das erste Mal, dass durch Ionenbeschuss freigesetzte Tryptophan-Moleküle in einem Photoionisationsexperiment unfragmentiert nachgewiesen werden konnten. Neben diesem Parent-Peak sind weitere charakteristische Fragmente des Tryptophan-Moleküls zu erkennen, Ein wichtiger charakteristischer Peak ist das durch den Bindungsbruch erzeugte Ringfragment der Masse 130. Wenn die Ionisation dagegen mit der geringeren Photonenenergie von 6.4 eV erfolgt, sieht man genau wie in allen bisher veröffentlichten Experimenten kein unfragmentiertes Molekülion. Auch in diesem Fall ist daher offenbar bei einer Photonenenergie von 7.9 eV eine Sub-Threshold-Ionisation möglich. Zum Beweis, dass das erzeugte Tryptophan-Signal nicht etwa durch Ablation mit dem Ionisationslaser erzeugt wird, sondern klar die Folge des Ionenprimärbeschusses ist, zeigt das Bild 5.32 Massenspektren mit und ohne Ionenprimärbeschuss. Man kann deutlich erkennen, dass ohne Beschuss nur ein Rauschsignal vorhanden ist.

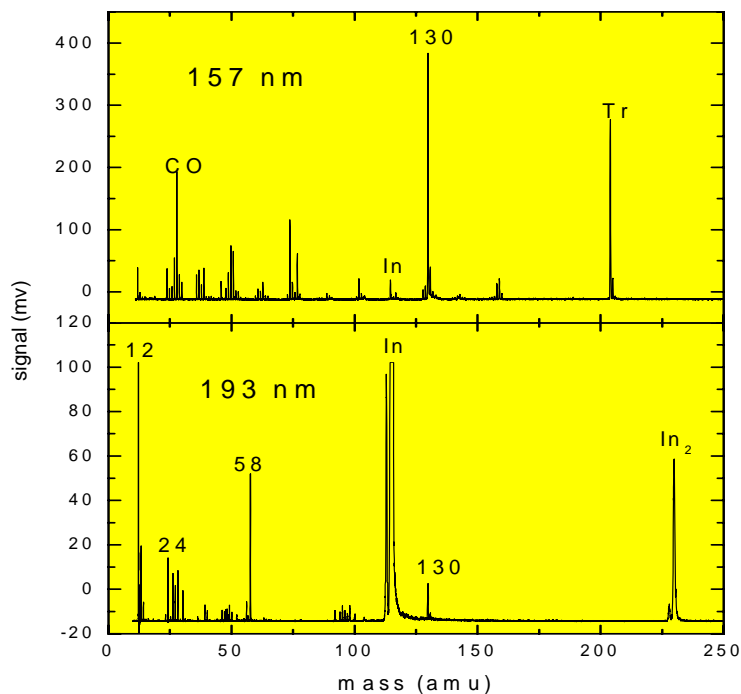


Bild 5.31: Massenspektrum durch kontinuierlichen Ar^+ -Ionenbeschuss freigesetzter neutraler Tryptophan-Moleküle, welche durch Laserstrahlung mit 157 nm bzw. 193 nm photoionisiert wurden.

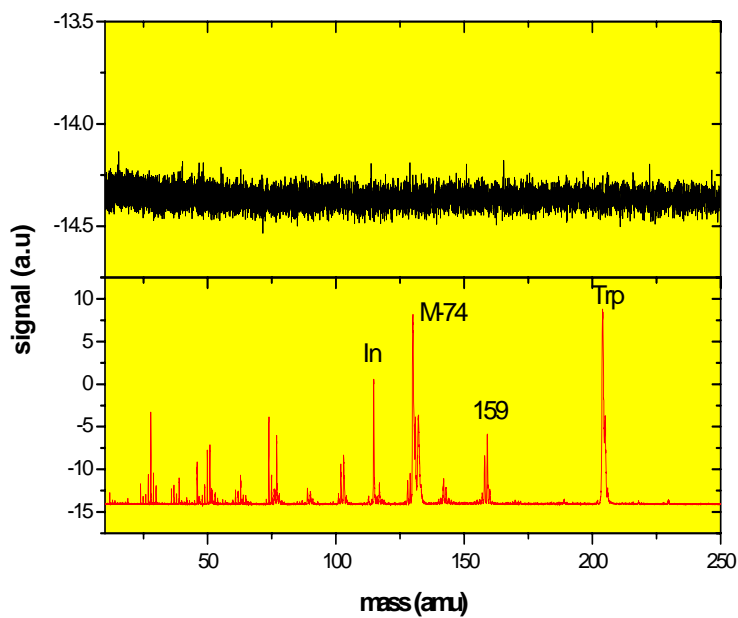


Bild 5.32: SNMS-Massenspektren durch kontinuierlichen Ar^+ -Ionenbeschuss freigesetzter Tryptophan-Moleküle ohne (oben) und mit (unten) Primärionenbeschuss.

Die mit der beschriebenen Technik gemessenen Spektren sind nicht repräsentativ genug, um eine vertrauenswürdige Messung der Laserintensitätsabhängigkeit der am Tryptophan gemessenen Photoionensignale vorzunehmen. Es wurde festgestellt, dass die unter konstanten Bedingungen gemessenen Spektren relativ stark zeitabhängig sind. Von einer, noch nicht beschossenen Stelle der Probe nahmen mit zunehmender Beschusszeit alle Tryptophansignale stets stark ab. Das Bild 5.33 zeigt den drastischen Rückgang des Tryptophansignals im Laufe der Beschusszeit. Schon nach drei Minuten verschlechtert sich das Signal um den Faktor 7.

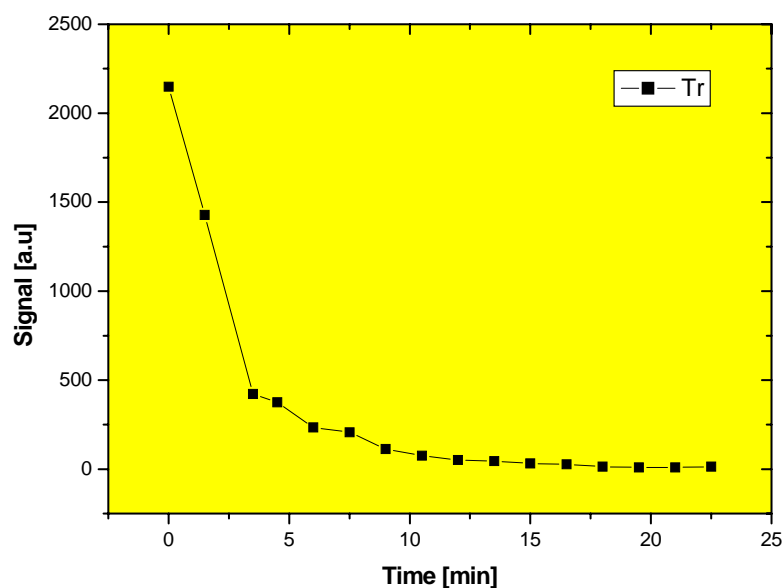


Bild 5.33: Die Signalabsenkung von Tryptophan als Funktion der Beschusszeit.

Um diesen Zusammenhang näher zu erläutern, wird formal aus der Steigung im Bild 5.34 die so genannte *Damage cross-section* δ (mittlere Oberfläche pro einfallenden Ion, von der keine Emission stattfinden kann) ermittelt. Man findet einen Wert von $\delta = 1,3 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$. Der hier ermittelte Wert von δ ist sehr klein für die Zerstäubung. Üblicherweise findet man Werte in der Größenordnung von $10^{-14} \dots 10^{-13} \text{ cm}^2$, welche in etwa der lateralen Ausdehnung des durch die Stoßkaskade beeinflussten Oberflächenbereichs entsprechen.

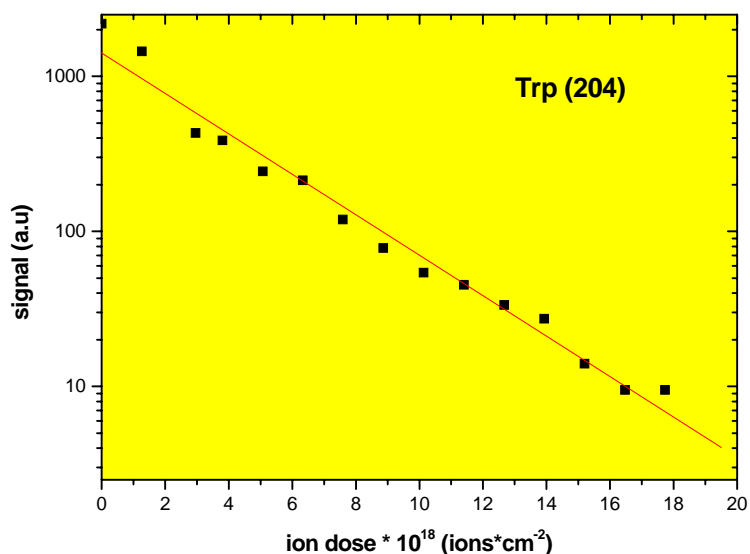


Bild 5.34: Die Signalabsenkung von Tryptophan als Funktion der Primärionendosisdichte in halblogarithmischer Darstellung.

Als nächstes wurde versucht, den kontinuierlichen Ionenbeschuss durch einen gepulsten Beschuss zu ersetzen. Das Verhalten der gemessenen Signale als Funktion der Beschusspulsdauer ist in Bild 5.35 dargestellt. Hierbei stellt sich heraus, dass alle für das Tryptophan charakteristischen Messsignale für kurze Beschusspulse vollständig verschwanden, während die für Silber charakteristischen Signale bestehen blieben. Beim Benutzen von kurzen μ s-Pulsen kann man nur beim ersten Puls ein Tryptophan-Signal sehen. Das wird von einem deutlichen Blitz begleitet.

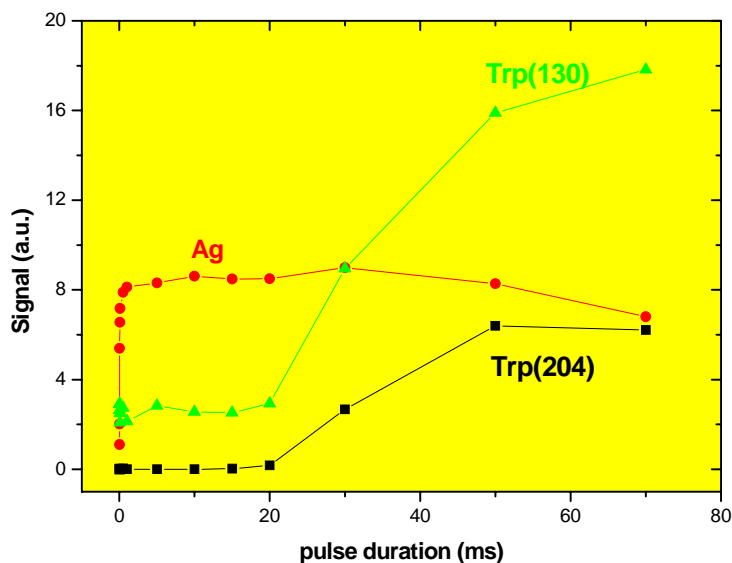


Bild 5.35: An der Tryptophan/Indium-Probe gemessene Signale als Funktion der Beschusspulsdauer.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass bei kurzen Beschusspulsen eine Aufladung der Tryptophankörner auftritt, welche den Ionenbeschuss verhindert. Die beschriebene Methode der Aufladungskompensation scheint daher nur unzureichend zu funktionieren. Da die Aufladung prinzipiell zu einer Reduktion der Beschussenergie führt, ist es denkbar, dass die dargestellten Signalverläufe durch eine Beschussenergieabhängigkeit der entsprechenden Zerstäubungsausbeuten hervorgerufen werden. Eine genauere Untersuchung dieses Phänomens erfordert eine externe Aufladungskompensation mit Hilfe eines niederenergetischen Elektronenstrahls, was sich zur Messzeit gerade im Aufbau befand.

Zur Untersuchung der Laserintensitätsabhängigkeit und insbesondere des Sättigungsverhaltens der gemessenen Photoionensignale und um festzustellen, ob Ein- oder Mehrphotonenprozess stattfindet, wurde die Intensität des Ionisationslasers variiert und dabei jeweils ein Flugzeit-Massenspektrum, gemittelt über 1000 Laserschüsse, aufgezeichnet. Die erhaltenen Photoionensignale sind in Bild 5.36 in doppellogarithmischer Darstellung als Funktion der Laserintensität aufgetragen.

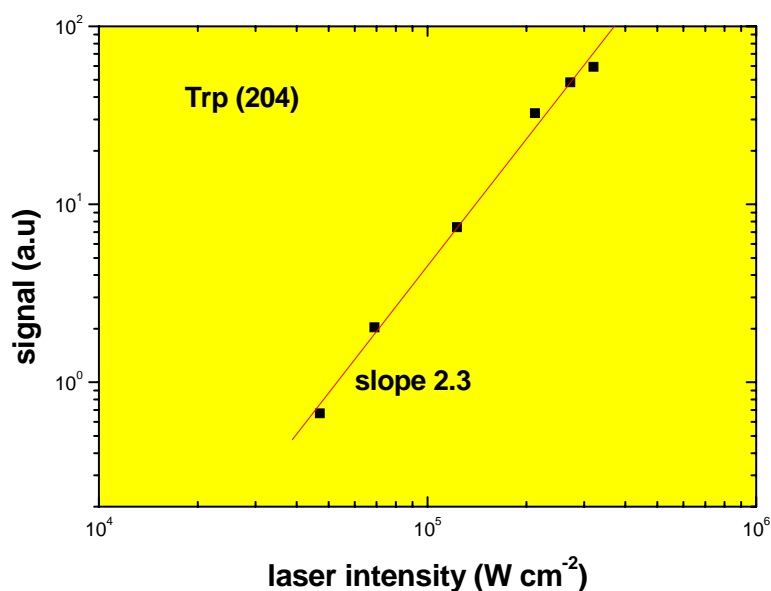


Bild 5.36: Integrierte Signale nachionisierter, neutraler gesputterter Tryptophan-Moleküle (5keV) als Funktion der eingestrahnten Laserintensität P_L des ionisierenden VUV-Lasers ($\lambda=157$ nm).

Man erkennt, dass die Photoionensignale mit der erreichten maximalen Laserintensität $4 \cdot 10^{-6} \text{ W/cm}^2$ nicht gesättigt werden. Aus der Steigung von 2.3 des gemessenen Verlaufs lässt sich vermuten, dass es sich in diesem Fall um einen Zweiphotonenabsorptionsprozess handelt. Das bedeutet, dass der Ionisationsprozess hier nicht, wie ursprünglich vermutet, durch die Sub-Threshold-Ionisation mittels Einphotonenabsorption geschieht. Hieraus folgt, dass das Molekül offenbar nicht genügend schwingungsangeregt ist oder das Einbringen von etwa 6-7 eV Exzessenergie

nicht zur vollständigen Fragmentierung führt. Beide Schlussfolgerungen, zusammen mit der Tatsache, dass der gepulste Beschuss mit μs -Pulsdauern nicht zur Beobachtung des Molekülsignals führte, legen den Schluss nahe, dass die Freisetzung des unfragmentierten Tryptophan-Moleküls hier nicht durch einen Sputterprozess im eigentlichen Sinne geschieht.

Worin liegt nun die besondere Bedeutung dieser Messung? Wie schon in diesem Kapitel erwähnt wurde, gelang Ayre et al. [24] durch thermische Verdampfung die Freisetzung des Tryptophan-Moleküle relativ gut. Kann es sich hier eigentlich um ioneninduzierte thermische Verdampfung der Tryptophan-Moleküle handeln? Um die Frage zu beantworten, wurde ein analoges Experiment aber mit verschiedener Laserdelayzeit t_d durchgeführt. Durch die Variation dieser Zeit, z.B. durch die Einstellung der großen Verzögerung, was in Bild 5.37 dargestellt ist, wird die Geschwindigkeit der nachgewiesenen Neutralteilchen selektiert.

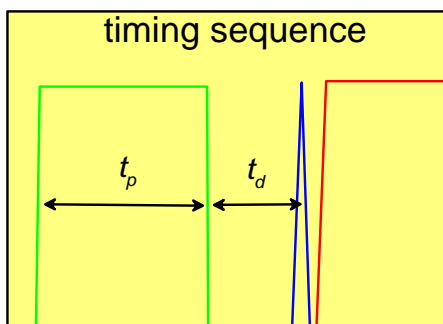


Bild 5.37: Prinzip der Variation bzw. Verzögerung der Laserdelayzeit t_d .

Das Bild 5.38 zeigt beispielhaft drei mit einer solchen Methodik aufgenommenen Flugzeit-Massenspektren für drei verschiedene Laserdelayzeiten t_d . Das untere Massenspektrum bei $t_d = 0$ stellt die Version der Messung dar, in der alle gesputterten neutralen Teilchen extrahiert werden. Die Peaks von Ag, Ag_2 und alle charakteristischen Peaks von Tryptophan sind deutlich zu sehen. In den zwei oberen Massenspektren sollen die gesputterten Teilchen schon längst außerhalb des sensitiven Volumens sein. Man sieht deutlich, dass die Peaks von Ag, Ag_2 schon verschwunden sind, aber sämtliche charakteristische Peaks von Tryptophan mit ungefähr ähnlicher Intensität noch existieren. Das in Bild 5.38 dargestellte Ergebnis bedeutet, dass die nachgewiesenen Tryptophan-Moleküle entweder mit sehr geringen Geschwindigkeiten bis herab zu 0,1 eV km/s emittiert werden oder aber dass die Emission noch auf Zeitskalen von 50 μs und mehr nach Abschalten des Ionenbeschusses anhält. So etwas wurde schon in der Arbeitsgruppe von Winograd an C_6H_6 -Multilagen auf Ag beobachtet [135]. Auch diese Beobachtung legt nahe, dass es sich hier um einen durch den Ionenbeschuss induzierten quasi-thermischen Verdampfungsprozess handelt. Weil die Dauer der thermischen Prozesse um viele Größenordnungen länger ist, lässt sich vorstellen, dass es tatsächlich nur um ionenstrahlinduzierte thermische Verdampfung des Tryptophan-Moleküls geht. Für $t_d = 47 \mu\text{s}$ und einen Abstand $r = 1 \text{ mm}$ zwischen

dem Laserstrahl und dem Target werden nur die Teilchen mit der Geschwindigkeit v_I im Bereich von 0,2 km/s zur Nachionisation vorhanden sein. Für $t_d = 11 \mu\text{s}$ findet man v_I im Bereich von 1 km/s. Aus der Maxwell-Verteilung

$$f(v) \propto v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad \text{Gl. 5.18}$$

folgt

$$\frac{f(v_1)}{f(v_2)} \propto \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^2 \cdot e^{-\frac{m}{2kT}(v_1^2 - v_2^2)} \quad \text{Gl. 5.19}$$

Aus der letzten Gleichung kann man die Temperatur T ausrechnen. Für die Masse $m = 204 \text{ amu}$ wird $T \sim 9000 \text{ K}$ sein. Das würde bedeuten, dass die Oberfläche lokal durch den Ionenbeschuss auf oberhalb der Verdampfungstemperatur von Silber aufgeheizt wird. Man müsste aber auch klar ein Signal von verdampften Ag sehen, der in Massenspektrum nicht repräsentiert ist. Der Emissionsmechanismus kann daher nicht rein thermisch sein. Hier ist die Emission mit einem Zeitintervall nach vorsichtigem Ausheizen auch vorstellbar.

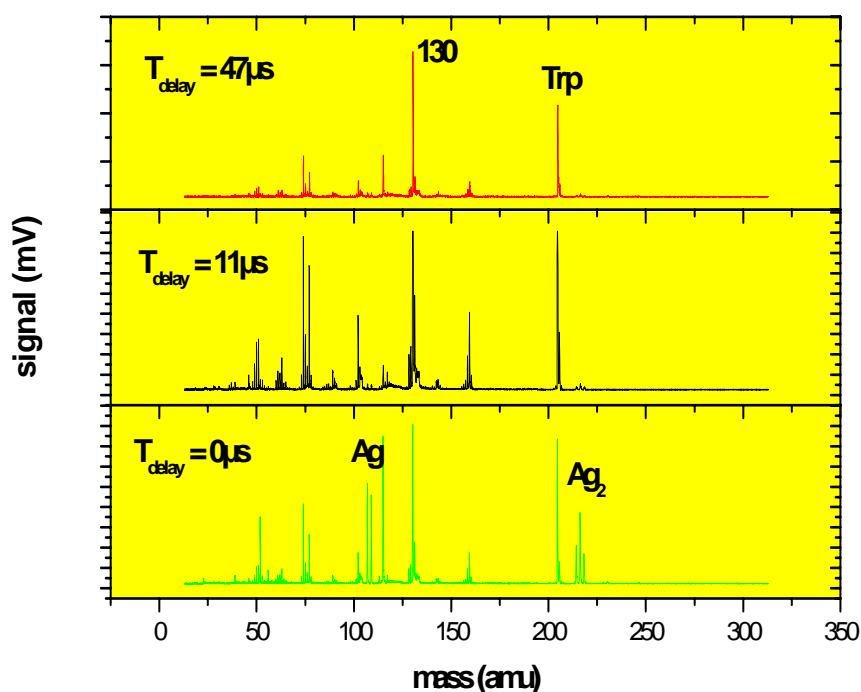


Bild 5.38: SNMS-Massenspektren gesputterter Tryptophan-Moleküle für verschiedene Laserdelayzeit t_d .

6 Zusammenfassung

Gegenstand und Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die neue TOF-Apparatur für abbildende SNMS-Analytik, welche für die Analyse hochmolekularer Sekundärionen optimiert ist, zu entwickeln und aufzubauen und in Betrieb zu nehmen. Wichtigstes Ziel dabei war die Charakterisierung der Apparatur.

Die aufgenommenen Massenspektren von Indium, Tantal und Silber spiegeln die hervorragende Eigenschaften des TOF-Massenspektrometers zur Erzeugung von großen Clustern sowie die Massennachweiseffizienz bis zu 16000 amu wieder. Das eingebaute Netz zur Ablenkung ausgewählter gesättigter Atom- und Clusterpeaks dient zur weiteren Verbesserung der Nachweiseffizienz für große Cluster. Im Rahmen der Inbetriebnahme wurden die erreichbaren Massenauflösungen von TOF-Reflektor ermittelt. Im hohen Massenbereich wird eine Massenauflösung von $m/\Delta m = 1000$ erreicht. Darüber hinaus wurden Messungen zur Bestimmung des *Useful Yield* des Massenspektrometers durchgeführt.

Um das Massenspektrometer zum Nachweis hochmolekularer Teilchen optimal anpassen zu können, wurde eine Anordnung zur Nachbeschleunigung der nachweisenden Ionen um bis zu 10 keV direkt vor dem MCP-Detektor eingebaut. Die Nachweiseffizienz positiv geladener Sekundärionen wurde für verschiedene Nachbeschleunigungsspannungen am Beispiel zerstäubten Indiumcluster bestimmt. Hierbei wurde überraschend gefunden, dass eine solche Nachbeschleunigung nicht für alle nachgewiesenen Teilchen zu einer Signalerhöhung führt. Die durch die Nachbeschleunigung hervorgerufene Signalerhöhung steigt mit wachsender Clustergröße zunächst an, geht dann jedoch in eine Art Sättigung und fällt ab einer kritischen Clustergröße wieder ab. Wählt man daher nur genügend schwere Teilchen, so verschwindet der Verstärkungseffekt sogar vollständig. Diese Beobachtung ist durch eine rein kinetische Elektronemission beim Auftreffen der Teilchen auf die MCP-Detektor nicht erklärbar. Sie kann nur durch Einführung eines zusätzlichen, von Geschwindigkeit unabhängigen Beitrags γ_p zur Emission der Elektronen auf der Vorderseite des MCPs interpretiert werden, deren Wert stark von der Clustergröße abhängt. Das Auftreten eines solchen Beitrags wird anhand der inneren Anregung der detektierten Clusterionen verstanden. Beim Zusammenstoß auf die MCP-Oberfläche kann ein Teil der inneren Vibrationsenergie in die elektronische Anregung umgewandelt werden und zur Elektronemission führen. Im Prinzip wird ein solcher Mechanismus nur dann möglich sein, wenn die innere Anregungsenergie das Ionisierungspotential der Cluster überschreitet. Da beide Größen deutlich größer sind als die Dissoziationsschwelle ($\approx 1\text{eV}$), verlangt es eine bestimmte minimale Clustergröße von ungefähr 20-30 Atomen, um sicherzustellen, dass die Cluster während Flugzeit zum Detektor diese Anregungsenergie noch beibehalten.

Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der Bestimmung des sensitiven Volumens des TOF-Massenspektrometers. Daraus ergab sich die Möglichkeit zur Entwicklung einer neuen Methodik zur quantitativen Bestimmung der spektralen Ionisierungswahrscheinlichkeit $\alpha^+(\nu)$ gesputterter Teilchen als Funktion der Emissionsgeschwindigkeit, wobei die energieabhängige Transmission des Massenspektrometers für neutrale und geladene Teilchen identisch ist. Die am Beispiel der von einer Indiumoberfläche zerstäubten In-Atome dargestellten Ergebnisse bestätigen allgemein Resultate, die auch in anderen Arbeiten gewonnen wurden [136].

Die nächste Anwendung der TOF-Apparatur ist die Analytik komplexer organischer Moleküle an Festkörperoberflächen. Bei den Messungen zur Untersuchung des Photoionisationsverhaltens neutraler Tryptophan-Moleküle wurde festgestellt, dass ein stabiles Signal der Tryptophan-Parentmoleküle im SNMS-Spektrum mit $h\nu = 7,9$ eV nur bei Verwendung eines kontinuierlichen bzw. sehr langen (ms-Bereich) Ionenbeschusses erzeugt wird. Gepulster Beschuss mit μs -Pulsen erzeugt nur beim ersten Puls ein Tryptophan-Signal, verbunden mit einem deutlichen Lichtblitz ($h\nu = 7,9$ eV). Aus diesen Messungen folgt, dass vermutlich keine intakten Moleküle im Laserionisationsvolumen vorhanden sind und die Tryptophanteilchen daher bereits beim Zerstäubungsprozess fragmentieren. Es tritt ein Ionenbeschussinduzierter quasi-thermischer Verdampfungsprozess auf. Mit einer geringeren Photonenergie von 6.4 eV und weniger sieht man in den beiden Methoden überhaupt kein Tryptophan-Signal, da diese Photonenenergie unterhalb der Ionisierungsenergie des Tryptophans liegt.

7 Literaturverzeichnis

1. P. Sigmund, in *Sputtering by Particle Bombardment I*, edited by R. Behrisch (Springer, Berlin 1981), Vol. 1, p. 9.
2. M. L. Yu, in *Sputtering by Particle Bombardment III*, edited by R. Behrisch and K. Wittmaack (Springer, Berlin 1991), Vol. III, p. 91.
3. I. Grove, Phil. Trans. Roy. Soc. **142**, 87 (1852).
4. J. Stark, Z. Elektrochem. **14**, 509 (1909).
5. A. von Hippel, Ann. Phys. (Leipzig) **80**, 1043 (1927).
6. J. Stark, Z. Elektrochem. **46**, 752 (1908).
7. R. E. Honig, J. Appl. Phys. **29**, 549 (1958).
8. I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai, and H. Matsuda, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **74**, 33 (1986).
9. C. Staudt and A. Wucher, Phys. Rev. B **66**, 075419-1 (2002).
10. W. Bieck, H. Gnaser, and H. Oechsner, Appl. Phys. Lett. **63**, 845 (1993).
11. C. H. Becker and K. T. Gillen, Anal. Chem. **56**, 1671 (1984).
12. J. B. Pallix, K. T. Gillen, and C. H. Becker, Nucl. Instrum. Meth. B **33**, 912 (1988).
13. S. R. Coon, W. F. Calaway, J. W. Burnett, M. J. Pellin, D. M. Gruen, D. R. Spiegel, and J. M. White, Surf. Sci. **259**, 275 (1991).
14. S. R. Coon, W. F. Calaway, M. J. Pellin, and J. M. White, Surf. Sci. **298**, 161 (1993).
15. S. R. Coon, W. F. Calaway, and M. J. Pellin, Nucl. Instrum. Meth. B **90**, 518 (1994).
16. A. Wucher, M. Wahl, and H. Oechsner, Nucl. Instrum. Meth. B **83**, 73 (1993).
17. A. Wucher, M. Wahl, and H. Oechsner, Nucl. Instrum. Meth. B **82**, 337 (1993).
18. R. Heinrich and A. Wucher, Nucl. Instrum. Meth. B **140**, 27 (1998).

19. S.R. Levi, J.M. Chabala and Y.L. Wang, *Ultramicroscopy* **24**, 2-3, 97 (1988).
20. R. Moellers, M. Terhorst, and E. Niehuis, *Org. Mass. Spectrom.* **27**, 1393 (1992).
21. S. Wei, J. Purnell, S. A. Buzza, R. J. Stanley, and A. W. Castelman, Jr., *J. Chem. Phys.* **97**, 9480 (1992).
22. F. Moritz and J. Grotemeyer, *Org. Mass. Spectrom.* **28**, 207 (1993).
23. N. P. Lockyer and J. C. Vickerman, *Int. J. Mass Spectrom.* **176**, 77 (1998).
24. C. R. Ayre, L. Moro, and C. H. Becker, *Anal. Chem.* **66**, 1610 (1994).
25. J. B. Pallix, U. Schuehle, C. H. Becker, and L. Huestis, *Anal. Chem.* **61**, 805 (1989).
26. U. Schuehle, J. B. Pallix, and C. H. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2323 (1988).
27. N. P. Lockyer and J. C. Vickerman, *Laser Chem.* **17**, 139 (1997).
28. A. Wucher and B. J. Garrison, *J. Chem. Phys.* **105**, 5999 (1996).
29. A Benninghoven, F. G. Rüdenauer, and H. W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry: basic concepts, instrumental aspects and trends*, (Wiley, 1987)
30. V.T. Cherepin, in *Advances in Mass Spectrometry* (John Wiley & Sons, 1994), p. 299.
31. R. Kelly, *Rad. Eff.* **80**, 273 (1984).
32. P. Sigmund, *Phys. Rev. A* **184**, 383 (1969).
33. M. von Gradowski, M. Wahl, B. Jacoby, H. Hilgers, and M. Kopnarski, *Vakuum in Forschung und Praxis* **17**, 273 (2005).
34. R. Heinrich, C. Staudt, M. Wahl and A. Wucher, in *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XII)*, edited by A. Benninghoven, P. Bertrand, H. N. Migeon, and H. W. Werner (Elsevier Science, Amsterdam, 2000), p. 111.
35. J. F. Ziegler, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 544 (1977).
36. Z. Sroubek and J. Lorincik, *Surf. Rev. Lett.* **6**, 257 (1999).

-
37. P. Williams, *Applicat. Surf. Sci.* **13**, 241 (1982).
 38. G. Blaise and A. Nourtier, *Surf. Sci.* **90**, 495 (1979).
 39. M. L. Yu and N. D. Lang, *Nucl. Instrum. Meth. B* **14**, 403 (1986).
 40. Z. Sroubek, *Spectrochim. Acta* **44B**, 317 (1989).
 41. C. A. Andersen and J. R. Hinthorne, *Anal. Chem.* **48**, 1421 (1973).
 42. C.A. Andersen, *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys.* **2**, 61 (1969).
 43. P. Joyes and J.-F. Hennequin, *J. de Phys.* **29**, 483 (1968).
 44. P. Joyes, *J. de Phys.* **30**, 243 (1969).
 45. G. Blaise and G. Slodzian, *Revue de Physique Appliquee* **8**, 105 (1973).
 46. G. Blaise and G. Slodzian, *J. Phys. I* **35**, 243 (1974).
 47. G. Slodzian, *Surf. Sci.* **48**, 161 (1975).
 48. P. Williams, *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys* **53**, 101 (1983).
 49. C. Zener, in (*Proc. Roy. Soc., London*, 1932), p. 696.
 50. M. L. Yu, *Nucl. Instrum. Meth. B* **18**, 542 (1987).
 51. J. M. Schroeer, T. N. Rhodin, and R. C. Bradley, *Surf. Sci.* **34**, 571 (1973).
 52. W.F.van der Weg and P. K. R. *Nucl. Instrum. Meth.* **38**, 274 (1965).
 53. M. L. Yu, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 574 (1978).
 54. M. L. Yu and N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 127 (1983).
 55. K.H. Krebs, *Fortschritte der Physik* **16**, 419 (1968).
 56. R. A. Baragiola, E. V. Alonso, J. Ferron, and A. Oliva-Florio, *Surf. Sci.* **90**, 240 (1979).
 57. F.M. Penning, *Physica* **8** **13**, (1928).
 58. M.L.E. Oliphant and P.B. Moon, *Proc. Roy. Soc* **A127**, 388 (1930).
 59. S.S. Shekhter, *JETP* **7**, 750 (1937).

60. L.N. Dobretsov and M.V. Gomojunova, *Emissionnaja elektronika*, (1967) 500
61. M. Kaminsky, *Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces*, (1965)
62. H. D. Hagstrum, Phys. Rev. **96**, 336 (1954).
63. E.V. Alonso, M. Alurralde, and R.A. Baragiola, Surf. Sci. **166**, L155 (1986).
64. R. A. Baragiola, in *Low Energy Ion-Surface Interactions*, edited by J. W. Rabalais (Wiley & Sons, Chichester, 1994), p. 187.
65. P. Varga, Comments at. Mol. Phys. **23**, 111 (1989).
66. D. Hasselkamp, H. Rothard, K.-O. Groeneveld, J. Kemmler, P. Varga, and H. Winter, *Particle Induced Electron Emission II*, (Springer, 1992)
67. H. D. Hagstrum, in *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*, edited by R. Vanselow and R. F. Howe (Springer, Berlin 1988), p. 341.
68. B. Baguenard, M. Pellarin, C. Bordas, J. Lerme, J. L. Vialle, and M. Broyer, Chem. Phys. Lett. **205**, 13 (1993).
69. A. Duvenbeck, Z. Sroubek, and A. Wucher, Nucl. Instrum. Meth. B **228**, 325 (2005).
70. R. A. Baragiola, Nucl. Instrum. Meth. B **78**, 223 (1993).
71. K. Toeglhofer, F. Aumayr, H. Kurz, H. Winter, P. Scheier, and T. D. Maerk, Nucl. Instrum. Meth. B **88**, 44 (1994).
72. G. Carter and J.S. Colligon, *Ion Bombardment of Solids*, (1968)
73. P. Sigmund and S. Tougaard, Springer Ser. Chem. Phys. **17**, 2 (1981).
74. M. Roesler, W. Brauer, J. DeVoght, J. C. Dehaes, A. Dubus, M. Cailler, and J.-P. Ganachaud, *Particle Induced Electron Emission I*, (Springer, 1991)
75. E. J. Sternglass, Phys. Rev. **108**, 1 (1957).
76. P.L. Kapitza, Phil. Mag. **45**, 989 (1923).
77. R. Seeliger and K. Sommermeyer, Z. Phys. **692** (1935).
78. J.I. Frenkel, JETF **11**, 706 (1941).
79. G.M. Avakjanz, DAN (UzSSR) **9**, 9 (1951).

-
80. L. M. Kishinevskii and E. S. Parilis, Fiz. Tverd. Tela **3**, 885 (1960).
 81. R. J. Beuhler and L. Friedman, Journal of Applied Physics, **48**, 3928 (1977).
 82. P. Gaworzewski, K. H. Krebs, and M. Mai, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **13**, 99 (1974).
 83. I. S. Gilmore and M. P. Seah, Int. J. Mass Spectrom. **202**, 217 (2000).
 84. U. A. Arifov, L. M. Kishinevskii, E. S. Mukhamadiev, and E. S. Parilis, Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki **43**, 181 (1973).
 85. U.A. Arifov, R.R. Rakhimov, and Kh. Dschurakulov, Soviet Phys. Dokl. **7**, 209 (1962).
 86. U.A. Arifov, R.R. Rakhimov, and Kh. Dschurakulov, Rad. Eng. Electr. (USSR) **8**, 223 (1963).
 87. M. Wahl, 1992. Diplomarbeit: Universität Kaiserslautern.
 88. C. Staudt, R. Heinrich, P. Mazarov, A. Wucher, V. I. Tugushev, and N. Kh. Dzhemilev, Nucl. Instrum. Meth. B **164-165**, 715 (2000).
 89. C. Staudt, R. Heinrich, P. Mazarov, A. Wucher, V.I. Tugushev and N.Kh. Dzhemilev, in *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XII)*, edited by A. Benninghoven, P. Bertrand, H. N. Migeon, and H. W. Werner (Elsevier Science, Amsterdam, 2000), p. 169.
 90. T. Roll, Untersuchungen zur dreidimensional hochaufgelösten Oberflächenanalytik mit massenspektroskopischen Methoden. 1-106. 2004. Diplomarbeit
 91. *IOG25 LMIG User manual*, (2000)
 92. M. Hillmann, Dreidimensionale Nanostrukturierung mittels fokussierter Ionenstrahlolithographie. 10. 25-10-2001. Dissertation
 93. L. W. Swanson, Appl. Surf. Sci. **76-77**, 80 (1994).
 94. L. Bischoff, J. Teichert, S. Hausmann, T. Ganetsos, and G. L. R. Mair, Nucl. Instrum. Meth. B **B161**, 1128 (2000).
 95. A. Melnikov, T. Gerya, M. Hillmann, I. Kamphausen, W. Oswald, P. Stauche, R. Wernhardt, and A. D. Wieck, Nucl. Instrum. Meth. B **195**, 422 (2002).

96. A. Wagner and T. Hall, J. Vac. Sci. Technol. **10**, 1871 (1979).
97. R. Heinrich and A. Wucher, Nucl. Instrum. Meth. B **164-165**, 720 (2000).
98. R. Heinrich and A. Wucher, Nucl. Instrum. Meth. B **193**, 781 (2002).
99. S.F. Belykh, B. Habets, U.Kh. Rasulev, A.V. Samartsev and L.V. Stroeve, in *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XII)*, edited by A. Benninghoven, P. Bertrand, H. N. Migeon, and H. W. Werner (Elsevier Science, Amsterdam, 2000), p. 275.
100. S.F. Belykh, V.I. Matveev, U.Kh. Rasulev, A.V. Samartsev and I.V. Veryovkin, in *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XI)*, edited by G. Gillen, R. Lareau, J. Bennett, and F. Stevie (Wiley & Sons, Chichester, 1998), p. 957.
101. A. V. Samartsev A. Duvenbeck and A. Wucher, Phys. Rev. B **72**, 115417 (2005).
102. C. Szakal, S. Sun, A. Wucher, and N. Winograd, Appl. Surf. Sci. **231-232**, 183 (2004).
103. S. Sun, C. Szakal, T. Roll, P. Mazarov, A. Wucher, and N. Winograd, Surf. Interface Anal. **36**, 1367 (2004).
104. S. Ghalab, C. Staudt, S. E. Maksimov, P. Mazarov, V. I. Tugushev, N. Kh. Dzhemilev, and A. Wucher, Nucl. Instrum. Meth. B **197**, 43 (2002).
105. F. Kollmer, Appl. Surf. Sci. **231-232**, 153 (2004).
106. V.I. Karataev, B.A. Mamyrin and D.V. Shmikk, Sov. Phys. . Tech. Phys. **16**, 1177 (1972).
107. B.A. Mamyrin, V.I. Karataev, D.V. Shmikk and V.A. Zagulin, Sov. Phys. JETP **37**, 45 (1973).
108. T.P. Martin, Rev. Sci. Instr. **60**, 347 (1989).
109. J.L. Wiza, Nuclear Instruments and Methods **587** (1979).
110. C. Staudt, R. Heinrich, and A. Wucher, Nucl. Instrum. Meth. B **164-165**, 677 (2000).
111. M. P. Seah, J. Electron. Spectrosc. **50**, 137 (1990).
112. A. Wucher, in *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*, edited by J. C. Vickerman and D. Briggs (IM Publications and Surface Spectra Limited, Chichester 2001), p. 347.

113. C. Jackschath, I. Rabin, and W. Schulze, *Z. Phys. D* **22**, 517 (1992).
114. B.A. Collings, D.M. Rayner, and P.A. Hackett, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **125**, 207 (1993).
115. C. E. Young, M. J. Pellin, W. F. Calaway, B. Jorgensen, E. L. Schweitzer, and D. M. Gruen, *Nucl. Instrum. Meth. B* **B27**, 119 (1987).
116. H. F. Arlinghaus, M. T. Spaar, and N. Thonnard, *J. Vac. Sci. Technol. A* **A8**, 2318 (1990).
117. G. W. Fraser, *Int. J. Mass Spectrom.* **215**, 13 (2002).
118. M. Lindenblatt, R. Heinrich, A. Wucher, and B. J. Garrison, *J. Chem. Phys.* **115**, 8643 (2001).
119. M. J. Vasile, *Phys. Rev. B* **29**, 3785 (1984).
120. M. Vasile, *Nucl. Instrum. Meth. B* **40-41**, 282 (1988).
121. I. F. Urazgil'din, *Nucl. Instrum. Meth. B* **78**, 271 (1993).
122. A. Wucher and H. Oechsner, in (Wiley & Sons, Chichester, 1988), p. 143.
123. A. Wucher and H. Oechsner, in *Proc. of 21st Annual Conference of the Microbeam Analysis Society 1986*, edited by A. D. Romig jr. and W. F. Chambers (San Francisco Press, 1986).
124. K. Wittmaack, *Surf. Sci.* **429**, 84 (1999).
125. T. R. Lundquist, *Surf. Sci.* **90**, 548 (1979).
126. A. Wucher and H. Oechsner, *Surf. Sci.* **199**, 567 (1988).
127. B. N. Makarenko, A. B. Popov, A. A. Shaporenko, and A. P. Shergin, *Rad. Eff.* **113**, 263 (1990).
128. A. B. Popov, S. B. Kablukov, B. N. Makarenko, and A. P. Shergin, *Nucl. Instrum. Meth. B* **78**, 290 (1993).
129. M. W. Thompson, *Philos. Mag.* **18**, 377 (1968).
130. A. V. Samartsev, *Sputtering of Indium under polyatomic ion bombardment*. 1-109. 2004.
Dissertation

131. C. L. Brummel, K. F. Willey, J. C. Vickerman, and N. Winograd, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **143**, 257 (1995).
132. V. Bonacic-Koutecky, L. Cespiva, P. Fantucci, and J. Koutecky, *J. Chem. Phys.* **98**, 7981 (1993).
133. K. LaiHing, P. Y. Cheng, and M. A. Duncan, *Z. Phys. D* **13**, 161 (1989).
134. C. Staudt, A. Wucher, S. Neukermans, E. Janssens, F. Vanhoutte, E. Vandeweert, R. E. Silverans, and P. Lievens, *Nucl. Instrum. Meth. B* **193**, 787 (2001).
135. C. A. Meserole, E. Vandeweert, Z. Postawa, and N. Winograd, *J. Phys. Chem. B* **108**, 15686 (2004).
136. P. Mazarov, A.V. Samartsev and A. Wucher, *Appl. Surf. Sci.* (2005) (in press)

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Herrn Prof. Dr. A. Wucher bedanke ich mich ausdrücklich für die interessante Themenstellung, professionelle Betreuung und seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau, meinen Sohn und meinen Eltern für die moralische Unterstützung während der gesamten Doktorarbeit, welche ohne sie nicht möglich gewesen wäre.

Bei Frau Prof. Dr. M. Schleberger bedanke ich mich für die Übernahme der Begutachtung der vorliegenden Arbeit.

Dem Techniker Herrn W. Saure danke ich für die gute Zusammenarbeit und die Hilfe in elektronischen und mechanischen Angelegenheiten.

Mein Dank gilt der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Wucher für das angenehme und freundliche Arbeitsklima.